

章末問題の解答

[・第1章の解答](#)

[・第2章の解答](#)

[・第3章の解答](#)

[・第4章の解答](#)

[・第5章の解答](#)

[・第6章の解答](#)

[・第7章の解答](#)

[・第8章の解答](#)

式中に単位を入れるかどうか。

また、入れる場合は()をつけるかどうか

第 1 章の解答

1.1 【推奨】(タイトル)

水溶液中内平衡反応 ($2A+B \rightleftharpoons C+D$) について、次の間に答えよ。

- (1) この反応の平衡定数 $K = [C][D]/[A]^2[B] = 10^4$ M, A, B の初濃度 C_A, C_B が 1.0×10^{-2} M のとき、生成物 C, D の濃度を求めよ。また、残っている A, B の濃度を求めよ。

解

- ① $[C] = [D] = x$ [M] とする。

$$K = 10^4 = \frac{x^2}{(0.01 - 2x)^2(0.01 - x)}$$

$$4 \times 10^4 x^3 - 799x^2 + 5x - 0.01 = 0$$

$$x = [C] = [D] = 4.68 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[A] = 6.4 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [B] = 5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

- ② 定量的に反応するものとし、残っている A の濃度を y [M] とする。

$$10^4 = \frac{(0.005)^2}{y^2 \times 0.005}$$

$$y = [A] = 7.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[B] = 0.005 + \frac{7.1 \times 10^{-4}}{2} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M},$$

$$[C] = [D] = 0.005 - \frac{7.1 \times 10^{-4}}{2} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

①と②の結果より、生成物の濃度にはわずかの誤差がある。

- (2) $K = 10^{-2}$ および 10^6 , C_A, C_B が 1.0×10^{-2} M について、(1) と同様に求めよ。

解

- (i) $K = 10^2$ のとき

- ① $[C] = [D] = x$ [M] とする。

$$K = 10^2 = \frac{x^2}{(0.01 - 2x)^2(0.01 - x)}$$

$$4 \times 10^2 x^3 - 7x^2 + 5 \times 10^{-2} x - 1 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = [C] = [D] = 3.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[A] = 3.8 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad [B] = 6.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

- ② 定量的に反応するものとし、残っている A の濃度を y [M] とする。

$$10^2 = \frac{(0.005)^2}{y^2} \times 0.005$$

$$y = [A] = 7.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[B] = 0.005 + \frac{7.1 \times 10^{-3}}{2} = 8.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[C] = [D] = 0.005 - \frac{7.1 \times 10^{-3}}{2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

定量的に反応するという仮定は正しくない。

- (ii) $K = 10^6$ のとき

- ① $[C] = [D] = x$ [M] とする。

$$K = 10^6 = \frac{x^2}{(0.01 - 2x)^2(0.01 - x)}$$

$$4 \times 10^6 x^3 - (8 \times 10^4 - 1)x^2 + 5 \times 10^2 x - 1 = 0$$

$$x = [C] = [D] = 4.96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[A] = 7.0 \times 10^{-5} \text{ M}, \quad [B] = 5.03 \times 10^{-3} \text{ M}$$

- ② 定量的に反応するものとし、残っている A の濃度を y [M] とする。

$$10^6 = \frac{(0.005)^2}{y^2 \times 0.005}$$

$$y = [A] = 7.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = 0.005 + \frac{7.0 \times 10^{-5}}{2} = 5.04 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[C] = [D] = 0.005 - \frac{7.0 \times 10^{-5}}{2} = 4.97 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$K = 10^6$ のときには、①と②の結果より、ほぼ定量的に反応するとしても差し支えない。

1.2 [推奨] (タイトル)

初濃度 C_A の弱酸の溶液の $[H^+]$ は次式で示される (第4章参照).

$$[H^+] = K_a \times (C_A - [H^+] + [OH^-]) / ([H^+] - [OH^-])$$

(1) $K_a = 10^{-5}$ M, $C_A = 1.0 \times 10^{-2}$ M, および 1.0×10^{-4} M のときの $[H^+]$ を求めよ.

解

3 次式 $[H^+]^3 + 10^{-5}[H^+]^2 - (10^{-14} + K_a C_A)[H^+] + 10^{-14}K_a = 0$ を解く.

(i) $K_a = 10^{-5}$, $C_A = 10^{-2}$ M のとき

$$[H^+]^3 + 10^{-5}[H^+]^2 - 10^{-7}[H^+] + 10^{-19} = 0$$

$$[H^+] = 3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(ii) $K_a = 10^{-5}$, $C_A = 10^{-4}$ M のとき

$$[H^+]^3 + 10^{-5}[H^+]^2 - 10^{-9}[H^+] + 10^{-19} = 0$$

$$[H^+] = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(2) $[H^+] \gg [OH^-]$ として, $[H^+]$ の 2 次式を解き, (1) の結果と比較せよ.

解

$[H^+] \gg [OH^-]$ として, 2 次式 $[H^+]^2 + 10^{-5}[H^+] - 10^{-7} = 0$ を解く.

(i) $K_a = 10^{-5}$, $C_A = 10^{-2}$ M のとき,

$$[H^+] = 3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(ii) $K_a = 10^{-5}$, $C_A = 10^{-4}$ M のとき,

$$[H^+] = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

以上の結果より, 2 次式として解くことができる.

なお, $C_A \gg [H^+]$ として解くと, $C_A = 10^{-2}$ M のとき $[H^+] = 3.2 \times 10^{-4}$ M となり, 問題はない. 一方, $C_A = 10^{-4}$ M のときには, $[H^+] = 3.2 \times 10^{-5}$ M となり, 誤差は大きいので, 低濃度のときには, $C_A \gg [H^+]$ の仮定は成り立たない.

第2章の解答

2.1 必須 (タイトル)

次の各数字の有効数字は何桁か。

- (1)0.325 (2)68.287 (3)11.20 (4)0.00298

解

- (1)3桁 (2)5桁 (3)4桁 (4)3桁

2.2 必須 (タイトル)

次の各数値を3桁にまとめよ。

- (1)7.3248 (2)3.635 (3)5.265 (4)55.43 (5)32.47

解

- (1)7.32 (2)3.64 (3)5.26 (4)55.4 (5)32.5

2.3 必須 (タイトル)

水酸化ナトリウム溶液 25.00 mL をとり、0.1005 M 塩酸で滴定したところ、滴定値が次のようであった。滴定値の平均値、標準偏差を求めよ。また、95% 信頼水準で水酸化ナトリウム濃度の信頼区間(信頼限界)を求めよ。

25.21, 25.25, 25.17, 25.20, 25.14, 25.18, 25.18, 25.14, 25.11, 25.23 mL

解

滴定値の平均値： $\bar{x} = 25.18$ mL 標準偏差： $s = 0.043$ mL
水酸化ナトリウムの濃度の95% 信頼区間： $[\text{NaOH}] = 0.1012 \pm 0.0001$ M

2.4 必須 (タイトル)

ある実験で5.63, 5.66, 5.59, 5.61, 5.55, 5.61, 5.58, 5.77, 5.65, 5.48の測定値を得た。

- (1)5.77, 5.48が棄却できるかどうかを90% 信頼限界(表2-02)で検定せよ。また、平均値、標準偏差、相対標準偏差を求めよ。

解

5.77の場合、

$$Q = \frac{(5.77 - 5.66)}{(5.77 - 5.48)} = \frac{0.11}{0.29} = 0.38, \quad 0.38 < 0.41$$

であるため棄却できない。

5.48の場合、

$$Q = \frac{(5.55 - 5.48)}{(5.77 - 5.48)} = \frac{0.07}{0.29} = 0.24, \quad 0.24 < 0.41$$

であるため棄却できない。

平均値： $\bar{x} = 5.61$, 標準偏差： $s = 0.076$, 相対標準偏差： $\text{RSD} = 1.4\%$

- (2)5.77, 5.48が棄却できるかどうかを80% 信頼限界(付表8)で検定せよ。また、平均値、標準偏差、相対標準偏差を求めよ。

解

5.77の場合、 $Q = 0.38$ となり、 $Q_{80}(n=10) = 0.349$ より大きいので、棄却できる。

5.66の場合、 $Q = 0.056$ となり、 $Q_{80}(n=9) = 0.370$ より小さいので、棄却できない。

5.48の場合、 $Q = 0.389$ となり、 $Q_{80}(n=9) = 0.370$ より大きいので、棄却できる。

5.55の場合、 $Q = 0.272$ となり、 $Q_{80}(n=8) = 0.399$ より小さいので、棄却できない。

5.77と5.48を除き、平均値： $\bar{x} = 5.61$, 標準偏差： $s = 0.037$, 相対標準偏差： $\text{RSD} = 0.65\%$

- (3)これらの測定値を95% 信頼限界で検定し、平均値を求めよ。

(各々の信頼限界における棄却係数は付表8を用いよ。)

解

$Q_{95}(n=10) = 0.466$ であり、(1)の計算結果からもわかるように、5.77, 5.48はいずれも棄却できない。よって、(1)と同様になる。

2.5 ● 必須 ● (タイトル)

次の問いに有効数字を考慮して答えよ.

$$(1) A = 2.563 \times 4.7551 \div 1.3465 + 1.23 \qquad B = 10.5 \times 25.65 \times (13.602 - 2.3)$$

について, A, B の値を求めよ.

解

$$A = 10.28$$

$$B = 3.04 \times 10^3$$

(2) (1) の A, B について, $\log A$ および $\log B$ の値を求めよ.

解

$$\log A = 1.0120$$

$$\log B = 3.483$$

(3) (2) の $\log A$, $\log B$ について, $(\log A + \log B)$ および $(\log A - \log B)$ の値を求めよ.

解

$$\log A + \log B = 4.495$$

$$\log A - \log B = -2.471$$

(4) $A \times B$, $A \div B$ の値を (1) および (3) の値を用いて求めよ.

解

$$A \times B = 3.13 \times 10^4$$

$$A \div B = 3.38 \times 10^{-3}$$

第3章の解答

3.1 必須 (タイトル)

ある可逆反応 $A \rightleftharpoons 2B$ がある温度において、A の初濃度を 0.100 M として反応を進めた。この反応は A の濃度が 0.0500 M になったとき、平衡に達した。この反応の平衡定数を求めよ。

解

A の濃度が 0.100 M から 0.0500 M になったとき、生成される B は 0.100 M であるため、

$$\begin{aligned} \text{平衡定数 } K &= \frac{[B]^2}{[A]} \text{ より,} \\ \frac{0.100^2}{0.0500} &= 0.200 \end{aligned}$$

3.2 推奨 (タイトル)

$A+B \rightleftharpoons 2C$ の反応におけるある温度での平衡定数は 25.0 であった。A, B ともに 1.00 M から始めたとき、C の濃度がいくらになったときに平衡に達したといえるか。

解

生成した C を $2x \text{ [M]}$ とすると、残っている A, B の濃度は $1.00 - x \text{ [M]}$ となる。したがって、

$$\begin{aligned} \frac{[C]^2}{[A][B]} &= 25.0 \\ A=B=1.00 \text{ なので,} \\ \frac{(2x)^2}{(1.00-x)(1.00-x)} &= 25.0 \\ (2x)^2 &= 25.0(1.00-x)^2 \\ x &= \frac{5}{7} \text{ M} \end{aligned}$$

したがって、平衡時の C の濃度はその濃度の倍なので、 1.43 M 。

3.3 必須 (タイトル)

アンモニアの水溶液での電離は次のように表せる。この反応の標準ギブスエネルギー ΔG° は 25°C において、 26.8 kJ mol^{-1} である。この反応の平衡定数 (塩基解離定数) K_b を求めなさい。



解

平衡定数とギブスエネルギーの変化の関係は

$$\Delta G = -RT \ln K$$

だから

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

であるため、

$$K = e^{-\frac{26.8 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 1.995 \times 10^{-5}$$

3.4 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

二酸化窒素から四酸化二窒素が生成する反応は次のように表せる。



この反応は発熱反応でそのエンタルピー変化は $\Delta H = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。またこの反応の標準ギブスエネルギー変化 $-\Delta G^\circ$ は 25°C において、 -4.0 kJ mol^{-1} である。 127°C における平衡定数を求め、 25°C で平衡になっている状態から 127°C に温度を変化させたとき、どちらに平衡が移動するか述べよ。

解

ファントホッフの式から、2つの温度間での平衡定数は

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

で表せるので、温度 298 K と 400 K では

$$\ln \frac{6.9}{K_2} = -\frac{-57 \text{ kJ/mol}}{8.3 \text{ J/molK}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{400 \text{ K}} \right) = 5.88 \quad K_2 = 0.019$$

したがって、平衡定数が 6.9 から 0.019 になるので、平衡は左(原系の方に)移動する。

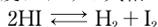
この反応は発熱反応であるので、ル・シャトリエの法則で考えると、温度を上げると温度が下がる方向に平衡は移動するので、左に移動することになる。

3.5 [推奨] (タイトル)

ある温度における気相ヨウ化水素 HI の解離反応の圧平衡定数 K_p は 0.15 である。HI のみ容器に入れ、その圧力が 100 kPa で反応を開始したとき、平衡時の HI の分圧を求めよ。

解

ある温度における気相ヨウ化水素 HI の解離反応は次の化学反応式で表せる。



いま、 2 mol の HI から反応を開始したとする。

平衡になったとき、水素とヨウ素がそれぞれ $x \text{ [mol]}$ 生成したとすると、平衡時の物質量は、ヨウ化水素で $(2-2x)$ となる。したがって、全体の物質量は 2 mol なので、ヨウ化水素、水素およびヨウ素の分圧はそれぞれ $(100-50x) \text{ [Pa]}$, $50x \text{ [Pa]}$, $50x \text{ [Pa]}$ となる。圧平衡定数が 0.15 なので

$$K_p = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{50x \times 50x}{(50-50x)^2} = 0.15$$

となる。これを解いて、 $x = 0.436 \text{ mol}$ 。したがって、平衡時での HI の分圧は 56 kPa となる。

3.6 [推奨] (タイトル)

四酸化二窒素から二酸化窒素が生成する反応は次のように表せる。



いま、 3.0 mol の N_2O_4 を密閉容器に入れ、ある温度で平衡にしたところ圧力が p となった。

この解離反応の解離度を α としたとき、圧平衡定数を求めなさい。

解

反応前	3.0	0
反応後	-3.0α	6α
平衡	$3.0-3.0\alpha$	α

全圧 p より

$$\text{N}_2\text{O}_4 : p \times \frac{(3.0-3.0\alpha)}{(3.0-3.0\alpha)+6\alpha} = \frac{3(1-\alpha)}{3(1+\alpha)}p$$

$$2\text{NO}_2 : p \times \frac{6\alpha}{(3.0-3.0\alpha)+6\alpha} = \frac{6\alpha}{3(1+\alpha)}p$$

圧平衡定数 K_p より

$$\begin{aligned} K_p = \frac{2\text{NO}_2}{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{\left(\frac{6\alpha}{3(1+\alpha)}p\right)^2}{\left(\frac{3(1-\alpha)}{3(1+\alpha)}p\right)} = \frac{\left(\frac{6\alpha}{3(1+\alpha)}p\right) \times \left(\frac{6\alpha}{3(1+\alpha)}p\right)}{\left(\frac{3(1-\alpha)}{3(1+\alpha)}p\right)} = \frac{\left(\frac{36\alpha^2}{3(1+\alpha)}p\right)}{3(1-\alpha)} \\ &= \frac{36\alpha^2}{3(1+\alpha) \times 3(1-\alpha)}p = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}p \end{aligned}$$

3.7 推奨 (タイトル)

$A \rightleftharpoons B + C$ で表せる気相反応がある温度 T で平衡状態にある。このときの圧平衡定数を K_p 、濃度平衡定数を K_c としたとき、 K_p と K_c の関係を示せ。

解

いま、A の濃度を 1 mol、平衡になったときの B、C の濃度を x [mol]、とすると

$$K_c = \frac{x^2}{(1-x)V}$$

一方、平衡になったときの分圧を求めると、それぞれ、

$$p_A = \frac{(1-x)RT}{V} \quad p_B = \frac{xRT}{V} \quad p_C = \frac{xRT}{V}$$

$$K_p = \frac{x^2}{(1-x)} \frac{RT}{V}$$

したがって、

$$K_p = RTK_c$$

3.8 必須 (タイトル)

pH 3 になるときの酢酸 CH_3COOH の濃度を求めよ。
ただし、酢酸の酸解離定数 K_a を 1.8×10^{-5} とする。

解

pH = 3 のとき、 $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ の濃度は 1.0×10^{-3} M

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-3})^2}{x} = 1.8$$

$$x = 5.56 \times 10^{-2} \text{ M}$$

よって酢酸の濃度は 5.6×10^{-2} M となる。

3.9 推奨 (タイトル)

0.10 M の CH_3COOH 水溶液 1 L に酢酸ナトリウム CH_3COONa を 8.2 g 加えたこの緩衝液の pH を求めよ。ただし、溶かした溶液の体積変化は無視できると考えてよい。

解

CH_3COONa の分子量 82 g/mol より、

$$\frac{8.2(\text{g})}{82(\text{g/mol})} = 0.10 \text{ mol}$$

これが酢酸で溶かされて 1 L になるのだから、生成する酢酸イオンの濃度は 0.10 M となる。酢酸の濃度は 0.10 M だから酸解離定数 1.8×10^{-5} は、生成する水素イオンの濃度を x [M] とすると

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$= \frac{x \times 0.1}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-5}$$

したがって、pH = 4.7

3.10 推奨 (タイトル)

濃度 0.10 M の CH_3COOH と 0.10 M の CH_3COONa を混合して、pH 5 の緩衝液 1 L をつくりたい。それぞれの体積を答えよ。

解

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

pH = 5 だから

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{1 \times 10^{-5} [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8$$

酢酸を v [L] とすると、酢酸イオンは $(1-v)$ [L]、それぞれの物質量は酢酸が $0.10v$ [mol]、酢酸イオンが $(0.1 - 0.1v)$ [mol] となるので、全体が 1 L だから、

$$\frac{0.1 \times 0.1v}{0.1v} = 1.8$$

$$v = 0.357$$

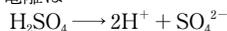
したがって、酢酸は 360 mL、酢酸ナトリウム水溶液は 640 mL である。

3.11 必須 (タイトル)

モル濃度 1.0×10^{-3} M の硫酸の平均活量係数を求めよ。

解

硫酸の電離は



となる。

1.0×10^{-3} M の H_2SO_4 は $2 \times 1.0 \times 10^{-3}$ M の H^+ と 1.0×10^{-3} M の SO_4^{2-} を生じる。

H^+ の電荷は +1, SO_4^{2-} の電荷は -2 なのでイオン強度は、式 (3.15) $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ より

$$I = \frac{1}{2} [(2 \times 1.0 \times 10^{-3}) \times (+1)^2 + 1.0 \times 10^{-3} \times (-2)^2] = 3.0 \times 10^{-3}$$

デバイ-ヒュッケルの極限法則、式 (3.14)

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z^+ z^-| \sqrt{I}$$

より

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 \times |1 \times (-2)| \times \sqrt{3.0 \times 10^{-3}} = -0.0557$$

$$\gamma_{\pm} = 0.8796$$

よって、平均活量係数は 0.88 である。

第4章の解答

(以下の問題は付表2の pK_a 値を用いて計算すること.)

4.1 ● 必須 ● (タイトル)

(1)0.10 M CH_3COOH 溶液および, (2)0.10 M CH_3COONa 溶液の pH を計算せよ.

解

(1)2.87 (2)8.87

4.2 ● 必須 ● (タイトル)

(1)0.10 M NH_3 溶液および, (2)0.10 M NH_4Cl 溶液の pH を計算せよ.

解

(1)11.13 (2)5.13

4.3 ● 必須 ● (タイトル)

(1) 1.0×10^{-2} M CH_3COOH および 2.0×10^{-2} M CH_3COONa を含む溶液の pH を計算せよ.

解

5.04

(2) 1.0×10^{-2} M CH_3COOH および 1.0×10^{-4} M あるいは 1.0×10^{-3} M の CH_3COONa を含む溶液の pH を計算せよ.

解

1.0×10^{-4} M のとき pH = 3.43

1.0×10^{-3} M のとき pH = 3.81

4.4 [推奨] (タイトル)

大気と平衡にある水は 1.5×10^{-5} M の二酸化炭素を溶解している. この溶液の pH を計算せよ. また, 酸性雨 (pH 5.6 以下の雨) との関連についても考察せよ.

解

pH = 5.64

4.5 ● 必須 ● (タイトル)

いずれも濃度が 2.0×10^{-2} M の2種類の溶液を等量混合した場合に起こる反応と反応性について述べよ. また, 反応後のおおのこの成分濃度および pH を求めよ.

(1)HCN および NH_3

解



$$K = \frac{10^{-9.14}}{10^{-9.26}} = 10^{0.12} \quad \text{一部反応}$$

反応生成物の濃度を x [M] とすると,

$$K = 10^{0.12} = \frac{x^2}{(10^{-2} - x)^2}$$

$$x = 5.3 \times 10^{-3} \text{ M} \quad 53\% \text{ 反応している.}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = 5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCN}] = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

共役でない酸および塩基の等容混合溶液の pH を計算すればよい.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}pK_{a(\text{HA})} + \frac{1}{2}pK_{a(\text{HB})} = \frac{1}{2}(9.14 + 9.26) = 9.20$$

(2) NaCN および CH₃COOH

解



$$K = \frac{10^{-4.74}}{10^{-9.14}} = 10^{4.40} \quad 99\% \text{ 以上 (約 } 99.4\%) \text{ 反応}$$

$$[\text{HCN}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 9.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9.14 + 4.74) = 6.94$$

(3) NaCN および HF

解



$$K = \frac{10^{-3.16}}{10^{-9.14}} = 10^{5.98} \quad 99.9\% \text{ 反応}$$

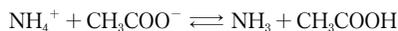
$$[\text{HCN}] = [\text{F}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{HF}] = 1.02 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9.14 + 3.16) = 6.15$$

(4) NH₄Cl および CH₃COONa

解



$$K = 10^{-4.52} \quad \text{ほとんど反応しない}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9.26 + 4.74) = 7.00$$

(5) NH₃ および NaCN

解

反応しない

$$[\text{NH}_3] = [\text{NaCN}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

2種類の弱塩基の混合溶液の pH より, pH = 10.8

(6) CH₃COONa および NaH₂PO₄

解

$$K = 10^{-2.47} \quad \text{わずかに反応}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 5.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 9.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.0$$

(7) CH₃COONa および Na₂HPO₄

解

$$K = 10^{-7.58} \quad \text{ほとんど反応しない}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{PO}_4^{3-}] = 1.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8.53$$

(8) NH₄Cl および Na₃PO₄

解

$$K = 10^{3.06} \quad \text{かなり反応 (約 } 97.2\%) \text{ する}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{HPO}_4^{2-}] \approx 9.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{PO}_4^{3-}] \approx 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9.26 + 12.32) = 10.79$$

4.6 [推奨] (タイトル)

酸 HA, 塩基 B の初濃度がそれぞれ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の場合, B が定量的 (99.9%) に HB^+ になるためには, 平衡定数 K の値はいくらであればよいか.

解

$$K > 10^2$$

4.7 [推奨] (タイトル)

NaHSO_4 (濃度 C_A) と Na_2SO_4 (濃度 C_B) の混合溶液の $[\text{H}^+]$ を求める式を導け.

また, $C_A = C_B = 1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の混合溶液および $C_A = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の溶液の pH を計算せよ.

解

$$K_a = [\text{H}^+] \frac{C_B + [\text{H}^+]}{C_A - [\text{H}^+]}$$

$$C_A = C_B = 1.0 \times 10^{-1} \text{ M のとき,}$$

$$\text{pH} = 1.98,$$

$$C_A = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M のとき,}$$

$$\text{pH} = 2.18$$

4.8 ● 必須 ● (タイトル)

0.10 M 酢酸アンモニウム溶液の pH, および 0.10 M 酢酸および 0.10 M アンモニアの混合溶液の pH を計算せよ.

解

$$\text{いずれも } \text{pH} = 7.00$$

4.9 ● 必須 ● (タイトル)

0.10 M NaHCO_3 溶液の pH を計算せよ.

解

$$\text{pH} = 8.36$$

4.10 [推奨] (タイトル)

pH 7.51 (イオン強度 0.100 M) の緩衝溶液を調製したい. KH_2PO_4 および Na_2HPO_4 の濃度をそれぞれいかにすればよいか.

解

$$\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0.0143 \text{ M}$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0.0286 \text{ M}$$

4.11 ●必須●(タイトル)

次の溶液の pH を計算せよ. 濃度はすべて 1.0×10^{-2} M とする.



解

3.06



解

5.48



解

5.62



解

1.83



解

8.60



解

7.87



解

9.76



解

7.00



解

2.58



解

2.00



解

3.26



解

6.30



解

7.00

(14) Na_2SO_4

解

7.00

(15) CaCl_2

解

7.00

(16) AlCl_3

解

3.48 (時間とともに水酸化物の沈殿が生じる)

(17) フタル酸水素カリウム

解

4.15

(18) $\text{NH}_3 + \text{NaCN}$

解

10.76

(19) $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

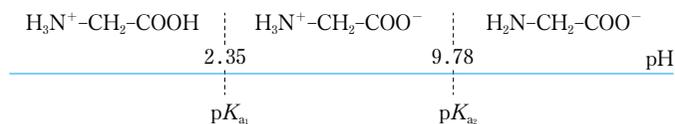
解

8.96

4.12 **推奨** (タイトル)

アミノ酸 (両性電解質) であるグリシン ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; $\text{p}K_{\text{a}_1} = 2.35$, $\text{p}K_{\text{a}_2} = 9.78$) には 3 種の化学種が存在する。それぞれの構造およびそれらが主として存在する pH 領域を示せ。

解



4.13 **必須** (タイトル)

0.010 M NaOH 20 mL を 0.010 M HCl で滴定するとき、以下の各溶液における pH を計算し、滴定曲線を作成せよ。

解

滴定開始前	5 mL	10 mL	15 mL	20 mL	25 mL
12.00	11.78	11.52	11.16	7.0	2.96

(滴定曲線は省略する)

4.14 ● 必須 ● (タイトル)

0.010 M NH_3 水溶液 100 mL を 0.10 M HCl 溶液で滴定するとき、以下の各溶液における pH を計算し、滴定曲線を作成せよ。また、終点決定の指示薬について考察せよ。

解

滴定開始前	1.0 mL	2.5 mL	5.0 mL	7.5 mL	9.0 mL	10.0 mL	11.0 mL
10.63	10.21	9.74	9.26	8.78	8.30	5.63	3.00

(滴定曲線は省略する)

4.15 ● 必須 ● (タイトル)

0.100 M の Na_2CO_3 溶液を 50 mL とり、0.100 M の HCl 溶液で滴定した。各溶液における pH を小数点以下の各溶液における pH を小数点第 2 位まで計算し、滴定曲線を作成せよ。また、第一当量点を知るための最適な指示薬をあげ、理由を記せ。ただし、 H_2CO_3 の $\text{p}K_{a_1}$ は 6.46 であり、 $\text{p}K_{a_2}$ は 10.25 とし、 H_2CO_3 は CO_2 に変化しないものとする。

解

滴定開始前	25 mL	50 mL (第一当量点)	75 mL	100 mL (第二当量点)	125 mL
11.62	10.25	8.36	6.46	3.97	1.95

(滴定曲線は省略する)

第一当量点を決定するのにふさわしい指示薬はフェノールフタレインである(チモールブルーを用いても問題ない。)

第5章の解答

5.1 ● 必須 ● (タイトル)

水和金属イオンの水分子交換速度定数 ($k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}/\text{s}^{-1}$) は以下の表のとおりである。このデータに基づき、通常の条件 (室温) 下で EDTA 滴定により定量できる金属イオンはどれか判断しなさい。また、滴定の困難な金属イオンに対してはどのような方法をとれば滴定可能になるかについて考察しなさい。

	Cr^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}
$\log(k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}/\text{s}^{-1})$	-6	0	2	4	6	7	8	9

解

金属錯体生成反応の機構は I_d 機構によるものとされており、その速度定数 K_f は、式 (5.12) で示されるように $k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ に関係している。キレート滴定を行う通常の金属イオン濃度 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ M}$ では、 Fe^{3+} よりも速いものは室温で滴定できるが、 Al^{3+} ではきわめて遅い。反応速度を増すために、EDTA を金属に対して過剰に加え、溶液を加熱し定量的に反応させ、過剰の EDTA を逆滴定する。 Cr^{3+} では同様に過剰の EDTA を加え、 90°C で 5 ~ 10 分加熱し、室温まで冷却し、逆滴定する。

5.2 ● 必須 ● (タイトル)

Cd^{2+} と CN^- の錯生成平衡は次の通りである。

$\log [\text{CN}^-]$ と各錯体の存在率 f_n との関係を図で示しなさい。



解

アンミン銅(II)錯体の場合 (式 (5.30), (5.31)) と同様に計算し、横軸に $\log [\text{CN}^-]$ 、縦軸に存在率 f をとりプロットする。

$$f_{\text{Cd}(\text{CN})_n} = \frac{\beta_n [\text{CN}^-]^n}{1 + 10^{5.5} [\text{CN}^-] + 10^{10.6} [\text{CN}^-]^2 + 10^{15.3} [\text{CN}^-]^3 + 10^{18.9} [\text{CN}^-]^4}$$

$$= \frac{\beta_n [\text{CN}^-]^n}{\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})}}$$

$$f_{\text{Cd}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})}}$$

$$f_{\text{Cd}(\text{CN})} = \frac{10^{5.5} [\text{CN}^-]}{\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})}}$$

$$f_{\text{Cd}(\text{CN})_2} = \frac{10^{10.6} [\text{CN}^-]^2}{\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})}}$$

$$f_{\text{Cd}(\text{CN})_3} = \frac{10^{15.3} [\text{CN}^-]^3}{\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})}}$$

$$f_{\text{Cd}(\text{CN})_4} = \frac{10^{18.9} [\text{CN}^-]^4}{\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})}}$$

$[\text{CN}^-] = 10^{-8} \sim 10^{-1} \text{ M}$ の範囲で計算する。

5.3 ● 必須 ● (タイトル)

10^{-3} M EDTA の水溶液において、pH 2, 4, 7, 9, 10.3, 12 における $[Y^{4-}]$ の濃度を計算しなさい。必要な定数は付表から引用しなさい。

解

EDTA を H_4Y とする。式 (5.36) と (5.37) より、

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}$$

となる。付表の EDTA の酸解離定数値を代入し、各々の pH における $\alpha_{Y(H)}$ を求める (例題 5.7 参照)。

$$[Y^{4-}] = \frac{10^{-3}}{\alpha_{Y(H)}}$$

より求められる。

pH	2	4	7	9	10.3	12
$\alpha_{Y(H)}$	$10^{13.70}$	$10^{8.61}$	$10^{3.40}$	$10^{1.36}$	$10^{0.30}$	$10^{0.01}$
$[Y^{4-}]$	$10^{-16.70}$	$10^{-11.61}$	$10^{-6.40}$	$10^{-4.36}$	$10^{-3.30}$	$10^{-3.01}$

5.4 ● 必須 ● (タイトル)

ニトリロ三酢酸 (NTA, H_3L) の $\log \alpha_{L(H)} - \text{pH}$ の関係図を描きなさい。

ただし、NTA の $\text{p}K_{a1} = 1.97$; $\text{p}K_{a2} = 2.57$; $\text{p}K_{a3} = 9.81$ とする。

解

$$\alpha_{L(H)} = 1 + 10^{9.81}[H^+] + 10^{12.38}[H^+]^2 + 10^{14.35}[H^+]^3 \quad \text{①}$$

(1) 式①より、各 pH における $\alpha_{L(H)}$ を求める。

pH	0	1	1.97	2	2.53	3	4	5	6	7	8	9	9.81	10	11	12
$\log \alpha_{L(H)}$	14.4	12.0	8.74	8.72	7.5	7.0	5.8	4.8	3.8	2.8	1.8	0.9	0.3	0.2	0.03	0

(2) スロープ法: ある pH 範囲では、 $\log \alpha_{L(H)}$ と pH は直線関係にあることを利用する。

(i) $\text{pH} < 1.97$

$$\alpha_{L(H)} \approx 10^{14.35}[H^+]^3$$

$$\log \alpha_{L(H)} = 14.35 - 3 \text{ pH}$$

(ii) $\text{pH} = 1.97$

$$\alpha_{L(H)} = 10^{8.44} + 10^{8.44} = 10^{8.74}$$

(iii) $1.97 < \text{pH} < 2.53$

$$\log \alpha_{L(H)} = 12.38 - 2 \text{ pH}$$

(iv) $\text{pH} = 2.53$

$$\alpha_{L(H)} = 10^{7.24} + 10^{7.24} = 10^{7.54}$$

(v) $2.57 < \text{pH} < 9.81$

$$\log \alpha_{L(H)} = 9.81 - \text{pH}$$

(vi) $\text{pH} = 9.81$

$$\log \alpha_{L(H)} = 0.30$$

(vii) $9.81 < \text{pH}$

$$\log \alpha_{L(H)} = 0$$

(i)~(vii) をグラフ用紙に描くと、 $\text{p}K_a$ のところで 2 つの直線は交わり、実際の値は交点よりも 0.30 (= $\log 2$) 大きくなる。

5.5 必須 (タイトル)

Cu^{2+} と NH_3 の錯体の生成定数は次のとおりである。

$$K_1 = 10^{4.13}, \quad K_2 = 10^{3.48}, \quad K_3 = 10^{2.87}, \quad K_4 = 10^{2.11}$$

$[\text{NH}_3] = 10^{-3} \text{ M}$ における各イオン種の存在率, $f_{\text{Cu}^{2+}}$, $f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}}$, $f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}}$, $f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}}$, $f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}$ を求めよ。

解

式 (5.31) より

$$f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}} = \frac{\beta_n [\text{NH}_3]^n}{1 + 10^{4.13} [\text{NH}_3] + 10^{7.61} [\text{NH}_3]^2 + 10^{10.48} [\text{NH}_3]^3 + 10^{12.59} [\text{NH}_3]^4}$$

$[\text{NH}_3] = 10^{-2} \text{ M}$ のとき,

$$f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}} = \frac{\beta_n [\text{NH}_3]^n}{10^{1.95}} \quad \text{①}$$

式①に値を代入して計算する。

$$f_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{10^{1.95}} = 0.01$$

$$f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}} = \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]}{10^{1.95}} = 0.15$$

$$f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{10^{1.95}} = 0.46$$

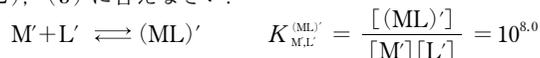
$$f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \frac{\beta_3 [\text{NH}_3]^3}{10^{1.95}} = 0.34$$

$$f_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \frac{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}{10^{1.95}} = 0.04$$

5.6 推奨 (タイトル)

ある溶液条件下で次の反応の条件生成定数が^s, $K_{\text{M.L}}^{(\text{ML})'} = 10^{8.0}$ であるとする。

(1), (2), (3) に答えなさい。



(1) M, L の初濃度 (反応する前の濃度) がそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ であったとする。平衡状態で, L と反応していない M の濃度 (すなわち $[\text{M}]$) はいくらになるか。計算しなさい。

解

K' は十分に大きいので, 定量的に反応するものとする。残っている $[\text{M}] = [\text{L}] = x$ とする。

$$10^{8.0} = \frac{10 \times 10^{-3}}{x^2}, \quad x = 1.0 \times 10^{-5.5} = [\text{M}]$$

(2) この条件下で, $\alpha_{\text{M}} = 1.0 \times 10^3$, $\alpha_{\text{L}} = 1.0 \times 10^4$, $\alpha_{\text{M.L}} = 1.0 \times 10^2$ であるとする。副反応していない M, L, ML の濃度, すなわち $[\text{M}]$, $[\text{L}]$, $[\text{ML}]$ はいくらになるか。

解

$$[\text{M}] = \frac{[\text{M}]}{\alpha_{\text{M}}} = \frac{10^{-5.5}}{10^3} = 10^{-8.5} \text{ M}$$

$$[\text{L}] = \frac{[\text{L}]}{\alpha_{\text{L}}} = \frac{10^{-5.5}}{10^4} = 10^{-9.5} \text{ M}$$

$$[\text{ML}] = \frac{[(\text{ML})']}{\alpha_{\text{M.L}}} = \frac{10^{-3}}{10^2} = 10^{-5} \text{ M}$$

(3) $K_{\text{M.L}}^{\text{ML}}$ の値はいくらになるか。

解

$$K' = K_{\text{M.L}}^{\text{ML}} \left(\frac{\alpha_{\text{M.L}}}{\alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{L}}} \right)$$

$$K_{\text{M.L}}^{\text{ML}} = 10^{13.0}$$

5.7 [推奨] (タイトル)

Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ と EDTA(H₄Y) のキレート生成定数は次のとおりである。

$$K_{\text{Fe,Y}} = 10^{25.1}, \quad K_{\text{Cu,Y}} = 10^{18.8}, \quad K_{\text{Zn,Y}} = 10^{16.5}$$

pH = 4 では、どの金属イオンが EDTA と最もよく反応するか。また、pH = 8 ではどうか。次の副反応係数を用いて推察せよ。

$$\text{pH} = 4 : \alpha_{\text{Fe(OH)}} = 10^{1.8}, \quad \alpha_{\text{Cu(OH)}} = 10^0, \quad \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 10^0 ; \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{8.6}$$

$$\text{pH} = 8 : \alpha_{\text{Fe(OH)}} = 10^{9.7}, \quad \alpha_{\text{Cu(OH)}} = 10^{0.2}, \quad \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 10^0 ; \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{2.3}$$

解

pH 4 における条件生成定数を求め、比較する。

$$K'_{\text{Fe,Y}} = \frac{10^{25.1}}{10^{1.8} \times 10^{8.6}} = 10^{14.7}$$

$$K'_{\text{Cu,Y}} = \frac{10^{18.8}}{10^0 \times 10^{8.6}} = 10^{10.2}$$

$$K'_{\text{Zn,Y}} = \frac{10^{16.5}}{10^0 \times 10^{8.6}} = 10^{7.9}$$

したがって、Fe³⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ の順になり、Fe³⁺ が最もよく反応する。

pH 8 では、

$$K'_{\text{Fe,Y}} = 10^{13.1}$$

$$K'_{\text{Cu,Y}} = 10^{16.3}$$

$$K'_{\text{Zn,Y}} = 10^{14.2}$$

したがって、Cu²⁺ が最もよく反応する。

5.8 [推奨] (タイトル)

Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ と EDTA(H₄Y) のキレート生成定数は次のとおりである。

$$K_{\text{Fe,Y}} = 10^{25.1}, \quad K_{\text{Cu,Y}} = 10^{18.8}, \quad K_{\text{Zn,Y}} = 10^{16.5}$$

アンモニアの全濃度 1 M の存在下、pH = 4 では、どの金属イオンが EDTA と最もよく反応するか。また、pH = 8 ではどうか。次の副反応係数を用いて推察せよ。

$$\text{pH} = 4 : \alpha_{\text{Fe(OH)}} = 10^{1.8}, \quad \alpha_{\text{Cu(OH)}} = 10^0, \quad \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 10^0 ; \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{8.6}$$

$$\alpha_{\text{Fe(NH}_3)} = 10^0, \quad \alpha_{\text{Cu(NH}_3)} = 10^0, \quad \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} = 10^0$$

$$\text{pH} = 8 : \alpha_{\text{Fe(OH)}} = 10^{9.7}, \quad \alpha_{\text{Cu(OH)}} = 10^{0.2}, \quad \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 10^0 ; \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{2.3}$$

$$\alpha_{\text{Fe(NH}_3)} = 10^0, \quad \alpha_{\text{Cu(NH}_3)} = 10^{7.1}, \quad \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} = 10^{3.6}$$

解

$$\alpha_{\text{M}} = \alpha_{\text{M(NH}_3)} + \alpha_{\text{M(OH)}} - 1$$

となる。

pH 4 では、

$$\alpha_{\text{Fe}} = 10^{1.8}, \quad \alpha_{\text{Cu}} = 1, \quad \alpha_{\text{Zn}} = 1$$

pH 8 では、

$$\alpha_{\text{Fe}} = 10^{9.7}, \quad \alpha_{\text{Cu}} = 10^{7.1}, \quad \alpha_{\text{Zn}} = 10^{3.6}$$

pH 4 では、

$$K'_{\text{Fe,Y}} = 10^{14.7}$$

$$K'_{\text{Cu,Y}} = 10^{10.2}$$

$$K'_{\text{Zn,Y}} = 10^{7.9}$$

したがって、Fe³⁺ が最もよく反応する。

pH 8 では、

$$K'_{\text{Fe,Y}} = 10^{13.1}$$

$$K'_{\text{Cu,Y}} = 10^{9.4}$$

$$K'_{\text{Zn,Y}} = 10^{10.6}$$

したがって、Fe³⁺ が最もよく反応するが、Cu²⁺ と Zn²⁺ は pH 4 と逆である。

5.9 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

$10^{-3} \text{ M Fe}^{3+}$, 10^{-1} M SCN^- , 1 M F^- を含む水溶液がある. この溶液の pH をいくりにすれば FeSCN^{2+} の赤色が認められるか. ただし HF の $\text{p}K_a = 3.2$, $K'_{\text{Fe,SCN}} = 10^{2.0}$, $K_{\text{Fe,F}} = 10^{5.5}$ とする. また, $[\text{FeSCN}^{2+}] > 10^{-5.5} \text{ M}$ のときに赤色は認められるものとする.

解

$$\alpha_{\text{Fe(F)}} = 1 + 10^{5.5}[\text{F}^-] \quad \text{①}$$

$$\alpha_{\text{F(H)}} = 1 + 10^{3.2}[\text{H}^+] = \frac{10^{-2}}{[\text{F}^-]} \quad \text{②}$$

$$\begin{aligned} K'_{\text{Fe,SCN}} &= \frac{10^{2.0}}{\alpha_{\text{Fe}} \cdot \alpha_{\text{SCN}}} = \frac{10^{2.0}}{\alpha_{\text{Fe}}} \\ &= \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{10^{-5.5}}{10^{-3} \times 10^{-1}} = 10^{-1.5} \end{aligned}$$

したがって,

$$\alpha_{\text{Fe}} = \frac{10^{2.0}}{10^{-1.5}} = 10^{3.5}$$

となる.

式①より,

$$[\text{F}^-] = 10^{-2} \text{ M} \text{ でなければならない.}$$

式②より,

$$[\text{H}^+] = 10^{-1.2}, \text{ pH} = 1.2.$$

5.10 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

例題 5.16 において, 推奨される終点まで滴定したとする. 滴定誤差を計算しなさい.

解

(1) 0.1 M アンモニアの場合, 変色域: $5.2 > \text{pZn}' > 3.2$

(i) $C_{\text{Zn}} = 10^{-3} \text{ M}$ のとき, $\text{pZn}'_{\text{eq}} = 6.1$.

変色域を越えているが, 変色域の上限 (赤みが完全になくなったところ) を終点とすると,

$$\frac{\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = \frac{10^{-6.1} - 10^{-5.2}}{10^{-3}} = -5.6 \times 10^{-3}$$

$$\frac{100\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = -0.56\%$$

(ii) $C_{\text{Zn}} = 10^{-5} \text{ M}$ のとき, $\text{pZn}'_{\text{eq}} = 7.1$.

変色域を越えているが, 変色域の上限 (赤みが完全にななくなったところ) を終点とすると,

$$\frac{\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = \frac{10^{-7.1} - 10^{-5.2}}{10^{-5}} = -0.62$$

$$\frac{100\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = -62\%$$

(2) 0.01 M アンモニアの場合, 変色域: $8.8 > \text{pZn}' > 6.8$.

(i) $C_{\text{Zn}} = 10^{-3} \text{ M}$ のとき, $\text{pZn}'_{\text{eq}} = 7.9$.

変色点 $\text{pZn}'_{\text{trans}} = 7.8$ に近いので, 変色点を終点とすると,

$$\frac{\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = \frac{10^{-7.9} - 10^{-7.8}}{10^{-3}} = -0.33 \times 10^{-5}$$

$$\frac{100\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = -3.3 \times 10^{-4}\%$$

(ii) $C_{\text{Zn}} = 10^{-5} \text{ M}$ のとき, $\text{pZn}'_{\text{eq}} = 8.9$.

変色域をわずかに越えているが, 変色域の上限を終点とすると,

$$\frac{\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = \frac{10^{-8.9} - 10^{-8.8}}{10^{-5}} = -0.33 \times 10^{-4}$$

$$\frac{100\Delta C_{\text{Zn}}}{C_{\text{Zn}}} = -3.3 \times 10^{-3}\%$$

5.11 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

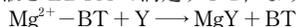
Ca^{2+} の EDTA 滴定では、エリオクロームブラック T が指示薬として用いられる。市販の指示薬溶液には Mg-EDTA キレートが含まれている (ユニバーサル BT などの商品名)。この理由を考えなさい。

解

エリオクロームブラック T (BT) 指示薬の変色は、 Ca^{2+} よりも Mg^{2+} の方が鋭敏な変色を示す。 Ca^{2+} の滴定では Mg-EDTA (MgY) を BT とともに加えると、MgY は Ca^{2+} と以下のように反応する。



この溶液を EDTA で滴定すると、まず安定な CaY が生成し、終点近傍になると



となり、鋭敏な変色が起こる。

5.12 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

0.020 M CaCl_2 を 0.020 M EDTA (H_4Y) 標準溶液で滴定した。当量点において溶液の pH が 3、7 および 10 のときの未反応の $[\text{Ca}^{2+}]$ を求めよ。ただし、 $K_{\text{Ca,Y}} = 10^{10.7}$ とし、副反応係数 $\alpha_{\text{Y(H)}}$ は次の値を用いよ。

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{10.6} \quad (\text{pH} = 3), \quad \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{3.33} \quad (\text{pH} = 7), \quad \alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{0.46} \quad (\text{pH} = 10)$$

解

(i) pH 3 のとき

$$K'_{\text{Ca,Y}} = \frac{K_{\text{Ca,Y}}}{\alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{Y}}} = \frac{10^{10.7}}{10^{10.6}} = 10^{0.1}$$

生成したキレートの濃度を x [M] とすると

$$10^{0.1} = \frac{x}{(0.01 - x)^2}, \quad x = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0099 \text{ M}$$

(ii) pH 7 のとき

$$K'_{\text{Ca,Y}} = \frac{10^{10.7}}{10^{3.33}} = 10^{7.37}$$

ほぼ定量的にキレートを生成するとする。

未反応の濃度を x [M] とすると、

$$10^{7.37} = \frac{0.01}{x^2}, \quad x = 2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(iii) pH 10 のとき

$$K'_{\text{Ca,Y}} = 10^{10.24}$$

ほぼ定量的にキレートを生成するとし、(ii)と同様に解く。

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

第6章の解答

6.1 必須 (溶解度積)

以下の難溶性塩のモル溶解度を計算せよ。ただし、溶解平衡以外の反応は起こらないものとする。なお、各塩の後ろの()内の数字は溶解度積を表す。

(1) BaSO_4 ($K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-10}$)

解

$$K_{\text{sp}} = S^2$$
$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1.3 \times 10^{-10}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(2) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-20}$)

解

$$K_{\text{sp}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

(3) Ag_2CO_3 ($K_{\text{sp}} = 8.1 \times 10^{-12}$)

解

$$K_{\text{sp}} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}} = 3.1 \times 10^{-23}$)

解

$$K_{\text{sp}} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$$
$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{sp}}}{108}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

6.2 必須 (溶解度積)

以下の難溶性塩の溶解度積を求めよ。ただし、溶解平衡以外の反応は起こらないものとする。なお、各塩の後ろの()内の数字は溶解度を表す。

(1) AgBr ($S = 0.120 \text{ mg/L}$)

解

$$120 \text{ mg/L} = \frac{0.120}{187.8} = 6.39 \times 10^{-7} \text{ M}$$
$$K_{\text{sp}} = S^2 = (6.39 \times 10^{-7})^2 = 4.08 \times 10^{-13}$$

(2) CaF_2 ($S = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

解

$$K_{\text{sp}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 3.7 \times 10^{-11}$$

(3) $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($S = 2.65 \text{ mg/100mL}$)

解

$$2.65 \text{ mg/100mL} = \frac{0.0265}{383.7} = 6.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$K_{\text{sp}} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 = 1.3 \times 10^{-12}$$

6.3 ● 必須 ● (溶解度積)

食塩水に過剰の AgNO_3 溶液を加えた。平衡到達後の溶液について $[\text{Ag}^+] = 0.0015 \text{ M}$ であつたとすれば、 Cl^- の濃度はどれほどか。ただし、 $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ とする。

解

平衡到達後の溶液は AgCl と接触している。したがって、溶解度積の関係に既知の $[\text{Ag}^+]$ を代入すると、

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= 0.0015 \times [\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}, \text{AgCl}} \\ [\text{Cl}^-] &= 1.2 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

6.4 ● 必須 ● (溶解度積)

0.0020 M の CaCl_2 溶液 50 mL と 0.20 M の Na_2SO_4 溶液 50 mL を混合して平衡に到達させた。このとき溶液に溶けているイオン、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、および SO_4^{2-} のモル濃度を求めよ。ただし、異種イオン効果は考えない。また、 $K_{\text{sp}, \text{CaSO}_4} = 1.2 \times 10^{-6}$ とする。

解

両溶液を混合すると次の反応が起こる。



NaCl の溶解度は十分に高く、 Na^+ 、 Cl^- は溶液に溶けたままなので、

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.20 \times 2 \times 50}{50 + 50} = 0.20 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^{2+}] = \frac{0.0020 \times 2 \times 50}{50 + 50} = 0.0020 \text{ M}$$

となる。

一方、 CaSO_4 の溶解度は高くないので溶解平衡を考慮する。いま、過剰の Na_2SO_4 を添加しているので、 Ca^{2+} に対して SO_4^{2-} が過剰であり、これを先に求めると、

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{(0.20 - 0.0020) \times 50}{50 + 50} = 0.099 \text{ M}$$

となる。 $[\text{Ca}^{2+}]$ は溶解度積の定義から次のように計算できる。

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1.2 \times 10^{-6}}{0.099} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

6.5 [推奨] (溶解度積)

水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を水に懸濁させ飽和溶液を調製した。溶解平衡に到達したときの上澄み液の pH を計算せよ。ただし、 $K_{\text{sp}, \text{Ca}(\text{OH})_2} = 5.5 \times 10^{-6}$ である。

解

$$K_{\text{sp}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

より、水酸化カルシウム由来の OH^- の濃度は

$$[\text{OH}^-] = 2S = 2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

よって、上澄み溶液の pH は

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.3$$

6.6 [推奨] (共通イオン効果)

以下の条件下における CaF_2 のモル溶解度を計算せよ。ただし、 CaF_2 の K_{sp} は 4.9×10^{-11} とする。

(1) 純水中

解

$$K_{\text{sp}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

より

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(2) 10 mM NaF 溶液中

解

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot (0.01)^2$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

(3) 10 mM CaCl_2 溶液中

解

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 0.01 \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$S = \frac{[\text{F}^-]}{2} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

共通イオンにより、溶解度が著しく減少している。また、過剰の Ca^{2+} の効果よりも、過剰の F^- の効果の方が大きいことに注目。

6.7 [推奨] (異種イオン効果)

以下の条件下における BaSO_4 の溶解度積 K_{sp} を計算せよ。ただし、 BaSO_4 の熱力学的溶解度積 K_{sp}° は 1.3×10^{-10} とする。活量係数の計算では、デバイーヒュッケルの限界則を用いること。

(1) 10 mM NaCl 溶液中

解

Na^+ および Cl^- の濃度に比べて、 Ba^{2+} および SO_4^{2-} の濃度はきわめて低いので、イオン強度に関しては NaCl のみを考慮する。よってイオン強度 I は、

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times (-1)^2) = 0.01$$

デバイーヒュッケルの式に代入すると、

$$-\log y_{\text{Ba}} = 0.5 Z_{\text{Ba}}^2 \sqrt{I} = 0.5 \times 2^2 \sqrt{0.01} = 0.2$$

$$-\log y_{\text{SO}_4} = 0.5 Z_{\text{SO}_4}^2 \sqrt{I} = 0.5 \times (-2)^2 \sqrt{0.01} = 0.2$$

よって、

$$\begin{aligned} \log K_{\text{sp}} &= \log K_{\text{sp}}^\circ - \log y_{\text{Ba}} - \log y_{\text{SO}_4} \\ &= -9.9 + 0.2 + 0.2 = -9.5 \end{aligned}$$

$$K_{\text{sp}} = 3.2 \times 10^{-10}$$

(2) 10 mM CaCl_2 溶液中

解

イオン強度は

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.02 \times (-1)^2) = 0.03$$

以下、デバイーヒュッケルの式を用いて (1) と同様にして

$$-\log y_{\text{Ba}} = 0.5 Z_{\text{Ba}}^2 \sqrt{I} = 0.5 \times 2^2 \sqrt{0.03} = 0.35$$

$$-\log y_{\text{SO}_4} = 0.5 Z_{\text{SO}_4}^2 \sqrt{I} = 0.5 \times (-2)^2 \sqrt{0.03} = 0.35$$

$$\begin{aligned} \log K_{\text{sp}} &= \log K_{\text{sp}}^\circ - \log y_{\text{Ba}} - \log y_{\text{SO}_4} \\ &= -9.9 + 0.35 + 0.35 = -9.2 \end{aligned}$$

$$K_{\text{sp}} = 6.2 \times 10^{-10}$$

同じ濃度でも、価数の高いイオンの効果が大きいことに注目。

6.8 [推奨] (pH 効果)

pH 2 および pH 7 における BaCrO_4 の溶解度積を計算せよ。ただし、 $K_{\text{sp, BaCrO}_4} = 1.3 \times 10^{-10}$ 。クロム酸の酸解離定数は、 $\text{p}K_{\text{a}_1} = 0.74$ 、 $\text{p}K_{\text{a}_2} = 6.49$ とする。

解

$$K'_{\text{sp, BaCrO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]\alpha_{\text{CrO}_4} = K_{\text{sp, BaCrO}_4}\alpha_{\text{CrO}_4}$$

(1) pH = 2 では、

$$\alpha_{\text{CrO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + 1 = \frac{(10^{-2})^2}{10^{-0.74} \times 10^{-6.49}} + \frac{10^{-2}}{10^{-6.49}} + 1 = 3.3 \times 10^4$$

$$K'_{\text{sp, BaCrO}_4} = K_{\text{sp, BaCrO}_4}\alpha_{\text{CrO}_4} = 1.3 \times 10^{-10} \times 3.3 \times 10^4 = 4.3 \times 10^{-6}$$

(2) pH = 7 では、

$$\alpha_{\text{CrO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + 1 = \frac{(10^{-7})^2}{10^{-0.74} \times 10^{-6.49}} + \frac{10^{-7}}{10^{-6.49}} + 1 = 1.3$$

$$K'_{\text{sp, BaCrO}_4} = K_{\text{sp, BaCrO}_4}\alpha_{\text{CrO}_4} = 1.3 \times 10^{-10} \times 1.3 = 1.7 \times 10^{-10}$$

6.9 [推奨] (pH 効果)

pH 2 および pH 7 における BaSO_4 の溶解度積を計算せよ。ただし、 $K_{\text{sp, BaSO}_4} = 1.3 \times 10^{-10}$ 。硫酸の酸解離定数は、 $\text{p}K_{\text{a}_1} \approx -5$ 、 $\text{p}K_{\text{a}_2} = 1.92$ とする。

解

$$K'_{\text{sp, BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]\alpha_{\text{SO}_4} = K_{\text{sp, BaSO}_4}\alpha_{\text{SO}_4}$$

(1) pH = 2 では、

$$\alpha_{\text{SO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + 1 = \frac{(10^{-2})^2}{10^5 \times 10^{-1.92}} + \frac{10^{-2}}{10^{-1.92}} + 1 = 1.8$$

$$K'_{\text{sp, BaSO}_4} = K_{\text{sp, BaSO}_4}\alpha_{\text{SO}_4} = 1.3 \times 10^{-10} \times 1.8 = 2.3 \times 10^{-10}$$

(2) pH = 7 では、

$$\alpha_{\text{SO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + 1 = \frac{(10^{-7})^2}{10^5 \times 10^{-1.92}} + \frac{10^{-7}}{10^{-1.92}} + 1 = 1.0$$

$$K'_{\text{sp, BaSO}_4} = K_{\text{sp, BaSO}_4}\alpha_{\text{SO}_4} = 1.3 \times 10^{-10} \times 1.0 = 1.3 \times 10^{-10}$$

6.8 との比較で、陰イオンの共役酸の $\text{p}K_{\text{a}}$ の違いが、異なる pH の溶液への溶解度に与える影響について注意せよ。

6.10 [推奨] (重量分析)

$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ M}$ 、 $[\text{I}^-] = 0.050 \text{ M}$ を含む溶液に硝酸銀水溶液を添加する。AgCl と AgI の溶解度積の差を利用して両陰イオンを分離することが可能であるかどうかを示せ。ただし、 $K_{\text{sp, AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ 、および $K_{\text{sp, AgI}} = 8.3 \times 10^{-17}$ 。また、初濃度の 99.9% が沈殿した時点で反応が完結したと見なす。

解

両陰イオンはそれぞれ、AgCl および AgI として沈殿するが、溶解度積の値から AgI が先に沈殿することがわかる。よって、 I^- の 99.9% が AgI として沈殿した時点で Ag^+ の平衡濃度において、AgCl の沈殿はまだ始まらないことを示せばよい。

99.9% の I^- が沈殿した際には、

$$0.050 \times 0.001 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

の I^- が溶液中に残っている。この I^- と共存できる濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{5 \times 10^{-5}} = 17 \times 10^{-12} \text{ M}$$

一方、AgCl の沈殿の始まる Ag^+ 濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.010} = 18 \times 10^{-8} \text{ M}$$

よって、99.9% の I^- が沈殿した時点では、まだ Cl^- の沈殿は始まらないので、溶解度積の差を利用して両者を分離することができる。

6.11 【推奨】(重量分析)

Fe^{2+} と Mn^{2+} をいずれも 0.010 M の濃度で含む混合溶液の pH を徐々に上げて両者を分離したい。どちらか一方のイオンだけが 99.9% 沈殿したとき定量的に分離できたと考えて、両者を分離することが可能か示せ。不可能な場合には、沈殿しやすい方のイオン 99.9% が沈殿したときにもう片方のイオンが何% 沈殿しているかを計算せよ。

ただし、 $K_{\text{sp}, \text{Fe}(\text{OH})_2} = 8 \times 10^{-16}$ 、および $K_{\text{sp}, \text{Mn}(\text{OH})_2} = 1.9 \times 10^{-13}$ である。

解

溶解度積の大小を考慮すると Fe^{2+} が先に沈殿する。 99.9% の Fe^{2+} が沈殿する時点での OH^- 濃度は、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-16}}{1 \times 10^{-5}}} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ M} \quad (\approx \text{pH } 9.0)$$

この条件下では

$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 &= 0.0010 \times (8.9 \times 10^{-6})^2 \\ &= 7.9 \times 10^{-13} > K'_{\text{sp}, \text{Mn}(\text{OH})_2} \end{aligned}$$

なので、 Mn^{2+} の沈殿はすでに始まっている。

$8.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ の OH^- と共存できる Mn^{2+} 濃度は、

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1.9 \times 10^{-13}}{(8.9 \times 10^{-6})^2} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

よって、 Fe^{2+} の沈殿が完結した時点で Mn^{2+} は、

$$\frac{0.010 - 2.4 \times 10^{-3}}{0.010} \times 100 = 76\%$$

がすでに沈殿している。

6.12 【推奨】(沈殿滴定)

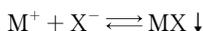
例題 6.8 の被滴定溶液を同濃度の NaBr 、および NaI に置き換えて、それぞれの滴定曲線を描き、図 6-08 のようになることを確認せよ。

解

例題 6.8 の $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}$ を、 AgBr および AgI の溶解度積、 $K_{\text{sp}, \text{AgBr}}$ 、 $K_{\text{sp}, \text{AgI}}$ で置き換えて同様に計算せよ。

6.13 推奨 (近似計算の妥当性)

0.050 M の NaX 溶液 50.0 mL を 0.050 M の MNO_3 で滴定する。いま、溶液中では次の反応のみが進行する。



MNO_3 溶液を 49.9 mL 添加した時点の pX に関して、以下の条件下、MX の溶解を無視した場合と考慮した場合について計算せよ。

$$(1) K_{\text{sp}, \text{MX}} = 1 \times 10^{-5} \quad (2) K_{\text{sp}, \text{MX}} = 1 \times 10^{-8} \quad (3) K_{\text{sp}, \text{MX}} = 1 \times 10^{-6}$$

解

[MX の溶解を無視した場合]

(1), (2), (3) いずれの系でも

$$\frac{(50.0 - 49.9) \times 0.050}{50.0 + 49.9} = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$\text{pX} = 4.3$$

[MX の溶解を無視しない場合]

(1) MX の溶解度を S とすると、

$$[\text{M}^+] = S, [\text{X}^-] = 5.0 \times 10^{-5} + S$$

$$S(5.0 \times 10^{-5} + S) = 1 \times 10^{-10}$$

$$S = 1.9 \times 10^{-6}$$

$$\text{pX} = -\log(5.0 \times 10^{-5} + 1.9 \times 10^{-6}) = 4.28$$

(2) MX の溶解度を S とすると、

$$[\text{M}^+] = S, [\text{X}^-] = 5.0 \times 10^{-5} + S$$

$$S(5.0 \times 10^{-5} + S) = 1 \times 10^{-8}$$

$$S = 7.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pX} = -\log(5.0 \times 10^{-5} + 7.8 \times 10^{-5}) = 3.89$$

(3) MX の溶解度を S とすると、

$$[\text{M}^+] = S, [\text{X}^-] = 5.0 \times 10^{-5} + S$$

$$S(5.0 \times 10^{-5} + S) = 1 \times 10^{-6}$$

$$S = 9.8 \times 10^{-4}$$

$$\text{pX} = -\log(5.0 \times 10^{-5} + 9.8 \times 10^{-4}) = 2.99$$

6.14 ◀チャレンジ▶ (沈殿滴定)

0.10 M の NaX 溶液 50 mL を同濃度の AgNO_3 溶液で滴定する。いま、滴定液を 49.95 mL 加えた時点での反応は完結しており、さらに 2 滴 (0.10 mL) 加えたときに pX が 2.00 単位以上ジャンプすれば滴定が可能と判断される。必要とされる AgX の K_{sp} 値を計算せよ。ただし、NaX は溶液中で完全解離して溶解し、溶解反応以外の平衡を考慮しないものとする。

解

49.95 mL の AgNO_3 溶液を添加した時点での反応は完結しているから、その時点で残っている X^- の濃度は、

$$[\text{X}^-] = \frac{(50.0 - 49.95) \times 0.10}{50.0 + 49.9} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pX} = 4.30$$

さらに 0.10 mL 添加した際に、 $\text{pX} = 6.30$ 、すなわち $[\text{X}^-] = 5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 以下にならなければならない。このとき、 Ag^+ 濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.10 \times 0.05}{50.00 + 50.05} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

よって、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] = 5.0 \times 10^{-5} \times 5.0 \times 10^{-7} = 2.5 \times 10^{-11}$$

以下でなければならない。

6.15 ◀**チャレンジ**▶ (酸化還元平衡との複合問題)

次に示すセルについて、左側の電極の溶液に水酸化ナトリウムを加えると $\text{Pb}(\text{OH})_2$ が沈殿した。溶液の最終 pH が 10.00 であり、その際セルの電圧は 0.58 V (銀電極が正) であった。 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の溶解度積 K_{sp} を計算せよ。



解

セルの電位から、ネルンストの式を用いて $[\text{Pb}^{2+}]$ を求めることができる。



$$0.580 = 0.348 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1^2 \cdot [\text{Pb}^{2+}]}{1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1.37 \times 10^{-8} \text{ M}$$

この濃度の Pb^{2+} が pH 10.00 の溶液と平衡であるから、

$$K_{\text{sp}, \text{Pb}(\text{OH})_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.37 \times 10^{-8} \times (10^{-4})^2 = 1.37 \times 10^{-16}$$

6.16 **推奨** (酸化還元平衡との複合問題)

次の2つの単極電位



を用いて $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の溶解度積 K_{sp} を計算せよ。

解



いま平衡状態を考えるから系の電位は 0 V、

$$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{\text{sp}, \text{Mn}(\text{OH})_2}$$

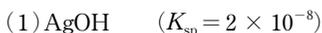
としてよい。よって、ネルンストの式より、

$$0 = 0.41 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_{\text{sp}, \text{Mn}(\text{OH})_2}}$$

$$K_{\text{sp}, \text{Mn}(\text{OH})_2} = 1.26 \times 10^{-14}$$

6.17 [推奨] (pH 効果)

図 6-01 にならって、以下に示す各金属イオンの水酸化物の沈殿生成に関する pM-pH 図を描け。さらに、それぞれの水酸化物が沈殿しはじめるときの pH を計算せよ。ただし、各陽イオンの濃度はそれぞれ 0.10 M とする。なお、各水酸化物の後ろの () 内の数字は溶解度積を表す。



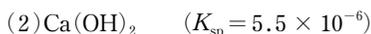
解

$$2 \times 10^{-8} = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$$

両辺の対数をとって

$$7.70 = \text{pAg} + \text{pOH} = \text{pAg} + (14 - \text{pH})$$

図 6-01 と同じ要領で、縦軸に pAg, 横軸に pH をとる。傾きが 1, 切片が -6.30 の直線となる。沈殿しはじめるときの pH は, pAg = 1 を代入して, pH = 7.30



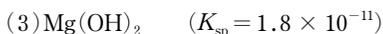
解

$$5.5 \times 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

両辺の対数をとって

$$5.26 = \text{pCa} + 2\text{pOH} = \text{pCa} + 2 \times (14 - \text{pH}), \quad \text{pCa} = -22.74 + 2\text{pH}$$

図 6-01 と同じ要領で、縦軸に pCa, 横軸に pH をとる。傾きが 2, 切片が -22.74 の直線となる。沈殿しはじめるときの pH は, pCa = 1 を代入して, pH = 11.87



解

$$1.8 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

両辺の対数をとって

$$10.74 = \text{pMg} + 2\text{pOH} = \text{pMg} + 2 \times (14 - \text{pH}), \quad \text{pMg} = -17.26 + 2\text{pH}$$

図 6-01 と同じ要領で、縦軸に pMg, 横軸に pH をとる。傾きが 2, 切片が -17.26 の直線となる。沈殿しはじめるときの pH は, pCa = 1 を代入して, pH = 9.13



解

$$7.1 \times 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

両辺の対数をとって

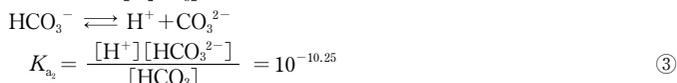
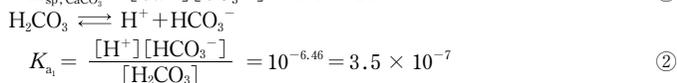
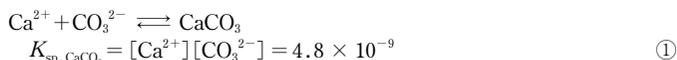
$$37.15 = \text{pFe} + 3\text{pOH} = \text{pFe} + 3 \times (14 - \text{pH}), \quad \text{pFe} = -4.85 + 3\text{pH}$$

図 6-01 と同じ要領で、縦軸に pFe, 横軸に pH をとる。傾きが 3, 切片が -4.85 の直線となる。沈殿しはじめるときの pH は, pFe = 1 を代入して, pH = 1.95

6.18 推奨 (pH 効果)

pH 8.0 の CaCO_3 の飽和溶液から、 CaC_2O_4 の沈殿が始まる時の $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ を計算せよ。ただし、 $K_{\text{sp}, \text{CaCO}_3} = 4.8 \times 10^{-9}$ 、 $K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} = 2.6 \times 10^{-9}$ であり、炭酸の酸解離定数は、 $\text{p}K_{\text{a}_1} = 6.46$ 、 $\text{p}K_{\text{a}_2} = 10.25$ とする。

解



$[\text{H}^+] = 10^{-8}$ を式(2)、(3)に代入して、

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{2.25}[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1.54}[\text{HCO}_3^-] = 10^{0.71}[\text{CO}_3^{2-}]$$

式(1)より、

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.8 \times 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

さらにこれらを式(4)に代入すると、

$$\frac{4.8 \times 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = [\text{CO}_3^{2-}] + 10^{2.25}[\text{CO}_3^{2-}] + 10^{0.71}[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 5.1 \times 10^{-6}$$

式(1)に代入して、

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.8 \times 10^{-9}}{5.1 \times 10^{-6}} = 9.4 \times 10^{-4}$$

$K_{\text{sp}, \text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.6 \times 10^{-9}$ に代入して、

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{2.6 \times 10^{-9}}{9.4 \times 10^{-4}} = 2.8 \times 10^{-6}$$

以上の濃度で沈殿が始まる。

6.19 チャレンジ (pH, 錯生成効果)

0.005 M 塩化マンガン溶液に H_2S ガスを飽和させても MnS が全く生成しないとき、pH の最大値はいくらか。溶液中の H_2S の濃度は常に 0.1 M に保たれるものとし、

$$K_{\text{a}, \text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \times 10^{-20}, \quad K_{\text{sp}, \text{MnS}} = 3 \times 10^{-10}$$

とする。

解

0.005 M の Mn^{2+} と平衡にある $[\text{S}^{2-}]$ は、 H_2S の溶解度積より、

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}, \text{MnS}}}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{3 \times 10^{-10}}{0.005} = 6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

S^{2-} は酸解離平衡にも関与しており、この濃度の S^{2-} の存在できる溶液は、

$$K_{\text{a}, \text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \times 10^{-20}$$

より、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-20} \times [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-20} \times 0.1}{6 \times 10^{-8}}} = 6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

以上の H^+ 濃度が必要である。よって、 $\text{pH} \leq 7.0$

6.20 ◀チャレンジ▶ (錯生成効果)

アンモニアと塩化ナトリウムをそれぞれ 0.1 M 含む溶液 100 mL に塩化銀は何モル溶解するか。ただし、実験条件下、錯体としては $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ のみが生成し、

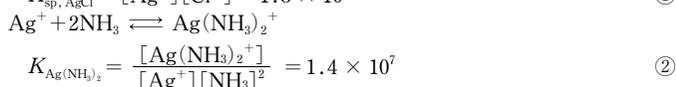
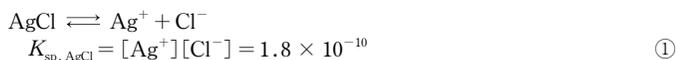
$$\text{錯体の生成定数は, } K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2.3 \times 10^3,$$

$$K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = 6.0 \times 10^3$$

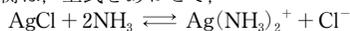
塩化銀の溶解度積は、 $K_{\text{sp, AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$

とする。

解



全溶解平衡は、上式をあわせて、



$$K = K_{\text{sp, AgCl}} \times K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$$

溶解する AgCl の量は、 $[\text{NH}_3]$ や $[\text{Cl}^-]$ に比べて非常に少ないと考えられるから、

$$[\text{NH}_3] = [\text{Cl}^-] = 0.1$$

式①と③より、

$$[\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2.5 \times 10^{-4}$$

溶解した塩化銀の量は、この両イオンの総和と等しいと考えてよいので、

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 2.5 \times 10^{-4}$$

第7章の解答

7.1 必須 (酸化数)

次の物質について、() に示した原子の酸化数を求めよ。



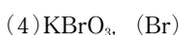
解 +5



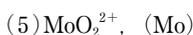
解 +3



解 +7



解 +5



解 +6



解 +3

7.2 推奨 (ガルバニ電池)

金属および金属イオンの組み合わせによる半電池として、 Pb^{2+}/Pb 、 Fe^{2+}/Fe 、 Zn^{2+}/Zn 、 Cr^{3+}/Cr 系の4種類がある。これらの還元反応の標準ギブスエネルギー変化を下に示す。これらを組み合わせてできる電池の中で、電池の起電力が一番大きいものについて、極性と電位を求めよ。ただし、各金属イオンの活量はすべて1とする。



解

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_M}{\alpha_{M^{n+}}}$$

の式において、

$$\alpha_M = \alpha_{M^{n+}} = 1$$

とすると、

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

が得られ、 ΔG° の値から電位 E が求められる。

$$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \text{ 系} \quad E = -\frac{25 \times 10^3}{2 \times 96500} = -0.13 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \text{ 系} \quad E = -\frac{85 \times 10^3}{2 \times 96500} = -0.44 \text{ V}$$

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \text{ 系} \quad E = -\frac{147 \times 10^3}{2 \times 96500} = -0.76 \text{ V}$$

$$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr} \text{ 系} \quad E = -\frac{213 \times 10^3}{3 \times 96500} = -0.74 \text{ V}$$

これより、最大の起電力が得られるのは、 Pb^{2+}/Pb 系の半電池を正極、 Zn^{2+}/Zn 系の半電池を負極とするときであり、起電力 $E_{\text{cell}} = -0.13 - (-0.76 \text{ V}) = 0.63 \text{ V}$ となる。

7.3 ● 必須 ● (ネルンスト式)

Fe^{3+} と Fe^{2+} が含まれている 1 M の硫酸水溶液に白金電極を入れ、銀-塩化銀電極 (機器分析編 第 4 章参照) を参照電極 (負極) として電位を測定したところ、0.540 V であった。この水溶液中の Fe^{2+} に対する Fe^{3+} のモル比を求めよ。ただし、銀-塩化銀電極の標準電位は 0.222 V である。また、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系の条件標準電位は 0.700 V である。

解

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 電極の半反応を式①に示す。



銀-塩化銀電極を参照電極として測定した溶液の電位を E 、SHE 基準の電位を E_r とすると、測定電位 E に銀-塩化銀電極の標準電位 ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ$) を加えれば、 E_r に換算できる。

$$E_r = E + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = 0.540 + 0.222 = 0.762\text{V}$$

式①のネルンスト式から、 Fe^{2+} に対する Fe^{3+} のモル比 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ が求められる。

$$\begin{aligned} E_r &= E^{\circ'} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ 0.762 &= 0.700 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= 11.2 \end{aligned}$$

7.4 ● 必須 ● (ネルンスト式)

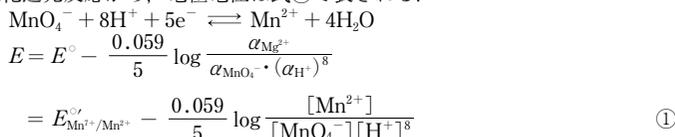
次の半電池の電極電位を求めよ。ただし、 $[\text{MnO}_4^-] = 0.10\text{M}$ 、 $[\text{Mn}^{2+}] = 2.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 、 $[\text{H}^+] = 0.10\text{M}$ とする。なお、活量係数を含む条件標準電位は $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-}^{\circ'} = 1.51\text{V}$ とする。



解

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ の半電池に白金電極を入れたときの単極電位を求める問題である。

下の酸化還元反応から、電極電位は式①で表される。

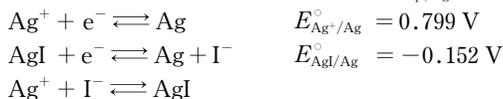


式①に各値を代入すると、電極電位が得られる。

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[2 \times 10^{-4}]}{[0.10][0.1]^8} = 1.51 - 0.61 = 1.45\text{V}$$

7.5 ● 必須 ● (ネルンスト式)

次の 2 つの標準電位から、 AgI の溶解度積 $K_{\text{sp, AgI}}$ を求めよ。



解

沈殿生成が関与する系では、下式が成立する。

$$E = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ + \frac{0.059}{n} \log \alpha_{\text{M}^{n+}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ + \frac{0.059}{n} \log K_{\text{sp, MX}_n} - 0.059 \log \alpha_{\text{X}^-}$$

Ag^+/Ag 系の電位 E は、

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log \alpha_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log K_{\text{sp, AgI}} - 0.059 \log \alpha_{\text{I}^-}$$

AgI/Ag 系の電位 E は、

$$E = E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ - 0.059 \log \alpha_{\text{I}^-}$$

両式より、

$$\begin{aligned} E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log K_{\text{sp, AgI}} \\ -0.152 &= 0.799 + 0.059 \log K_{\text{sp, AgI}} \\ K_{\text{sp, AgI}} &= 10^{-16.1} = 7.9 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

7.6 ● 必須 ● (ネルンスト式)

AgBr/Ag 系の半反応と標準電位を下式に示す。AgBr の溶解度積を用いて、Ag⁺/Ag の標準電位を求めよ。ただし、AgBr の溶解度積は $K_{\text{sp, AgBr}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Br}^-} = 5.2 \times 10^{-13}$ とする。



解

AgBr/Ag 系の電位 E は式①で表される。

$$E = E^\circ - 0.059 \log a_{\text{Br}^-} \quad \text{①}$$

$K_{\text{sp, AgBr}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ より、式①は、

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - 0.059 \log K_{\text{sp, AgBr}} + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+} \\ &= 0.797 + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+} \end{aligned}$$

よって、Ag⁺/Ag の標準電位 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.797 \text{ V}$

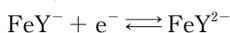
なお、AgBr/Ag 系の電位 E を、Ag⁺/Ag 系の標準電位 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$ および溶解度積 $K_{\text{sp, AgBr}}$ を用いて表記すると、

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log K_{\text{sp, AgBr}} - 0.059 \log a_{\text{Br}^-}$$

ここで、AgBr/Ag 系の標準電位 $E^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log K_{\text{sp, AgBr}}$ であることを理解すること。

7.7 [推奨] (ネルンスト式)

鉄の EDTA 錯体について、下に示す FeY⁻/FeY²⁻ の半反応の標準電位 E° を求めよ。ただし、 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0.77 \text{ V}$ 、 $\log K_{\text{FeY}^-} = 25.1$ 、 $\log K_{\text{FeY}^{2-}} = 14.3$ とする。また、すべての化学種の活量係数を 1 とする。



解

Fe³⁺/Fe²⁺ の半電池の電位 E は、

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad \text{①}$$

鉄の EDTA 錯体の生成定数は、

$$K_{\text{FeY}^-} = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}, \quad K_{\text{FeY}^{2-}} = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

①式に代入すると、

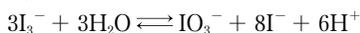
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{FeY}^{2-}]K_{\text{FeY}^-}}{[\text{FeY}^-]K_{\text{FeY}^{2-}}} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0.059 \log \frac{K_{\text{FeY}^-}}{K_{\text{FeY}^{2-}}} - 0.059 \log \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{FeY}^-]} \\ &= 0.13 - 0.059 \log \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{FeY}^-]} \end{aligned}$$

よって、FeY⁻/FeY²⁻ の半反応の標準電位 $E^\circ = 0.13 \text{ V}$ 。

なお、この値は、EDTA 錯体生成が伴う場合の Fe³⁺/Fe²⁺ 系の条件標準電位 E'° に相当する。

7.8 **推奨** (ネルンスト式)

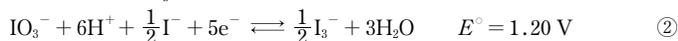
下式に示す不均化反応がある。この反応について次の(1)～(3)に答えよ。
ただし、関与する化学種の活量はすべて1とする。



(1) この反応が左から右に自発的に進むかどうかを検討せよ。

解

この反応は、次の2つの酸化還元反応の組み合わせになる。



式①×5 - 式②×2 より式③が得られ、その電位は式④で表される。



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{5} \log \frac{a_{\text{IO}_3^-} \cdot (a_{\text{I}^-})^8 \cdot (a_{\text{H}^+})^6}{(a_{\text{I}_3^-})^3 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (4)$$

式④において、第2項の化学種の活量はすべて1なので、 $E = -0.66 \text{ V}$ になる。
よって、 $E < 0$ なので、反応は左から右に自発的に進まない。

(2) この反応の平衡定数を求めよ。

解

式④の第2項は、平衡定数 K に相当するので、

$$E = -0.66 - \frac{0.059}{5} \log K$$

$E = 0$ より、

$$K = 10^{-55.9} = 1.26 \times 10^{-56}$$

(3) 水素イオン以外の化学種の活量を1としたとき、この反応が自発的に左から右に起こる pH を求めよ。

解

水素イオン以外の活量を1とすると、式④は式⑤になる。

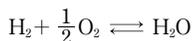
$$\begin{aligned} E &= -0.66 - \frac{0.059}{5} \log (a_{\text{H}^+})^6 \\ &= -0.66 - \frac{0.059 \times 6}{5} \log a_{\text{H}^+} \\ &= -0.66 + 0.71 \text{ pH} \end{aligned} \quad (5)$$

自発的に反応が進むには、 $E > 0$ になればよいので、
 $\text{pH} > 9.3$

7.9 [推奨] (燃料電池)

燃料電池とは、還元剤の水素に酸化剤の酸素を連続的に供給し、その反応によるエネルギーを電力として取り出すものである。代表例として、アルカリ電解質内で水を生成させて起電力を得るアルカリ型水素-酸素燃料電池 (Alkaline Fuel Cell : AFC) がある。水の標準生成ギブスエネルギー (ΔG°) が -237.1 kJ/mol であるとする、標準状態でこの電池から得られる起電力を求めよ。

解



ギブスエネルギー変化は、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})}{\alpha_{\text{H}_2} \cdot (\alpha_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$\Delta G = -nFE$ より、

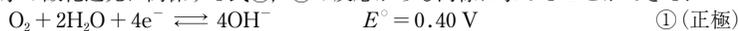
$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{H}_2} \cdot (\alpha_{\text{O}_2})^{1/2}}{(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})}$$

ここで、 $n=2$ 、 $\Delta G^\circ = -237.1 \text{ kJ/mol}$ 、 $F=96485 \text{ C/mol}$ 、 $T=273 \text{ K}$ を代入すると、

$$E = 1.23 + 0.027 \log \frac{\alpha_{\text{H}_2} \cdot (\alpha_{\text{O}_2})^{1/2}}{(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})}$$

これより、 O_2 と H_2 の分圧をそれぞれ 1 atm とすると、 1.23 V の起電力が得られる。

一方、水の酸化還元に関係する式①、②の反応からも同様に求めることができる。



それぞれの半反応のネルンスト式は、

$$E_1 = 0.40 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$E_2 = -0.83 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2][\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

ここで、 O_2 と H_2 の分圧をそれぞれ 1 atm 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を 1 、 $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$ とすると、

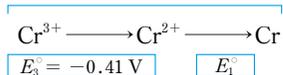
$$E_{\text{cell}} = E_1 - E_2 = 0.40 - (-0.83) = 1.23 \text{ V}$$

7.10 [推奨] (Latimer 図)

クロムは Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^0 の4種類の酸化状態をとることができる。今、下の Latimer 図を参考にして、式①で表される Cr^{2+}/Cr 系の標準電位 E_1° を求めよ。矢印方向は、還元反応における標準電位である。



$$E_2^\circ = -0.74 \text{ V}$$



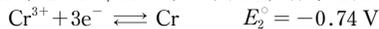
$$E_3^\circ = -0.41 \text{ V}$$

$$E_1^\circ$$

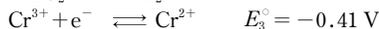
解

反応の標準エネルギー変化 ΔG° は、 $\Delta G^\circ = -nFE$

Cr^{3+}/Cr 系と $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 系の半反応、標準電位 E° 、 ΔG° をそれぞれ式②と式③に示す。

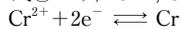


$$\Delta G_2^\circ = -3FE_2^\circ \quad \text{②}$$



$$\Delta G_3^\circ = -1FE_3^\circ \quad \text{③}$$

式② - 式③より、 Cr^{2+}/Cr 系の半反応①が得られる。



$$\Delta G_1^\circ = -2FE_1^\circ \quad \text{①}$$

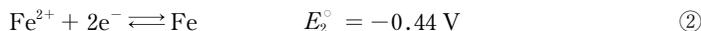
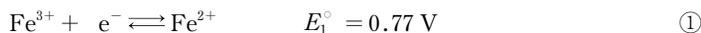
よって、

$$\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ - \Delta G_3^\circ \quad -2FE_1^\circ = -3FE_2^\circ - (-1FE_3^\circ)$$

$$E_1^\circ = \frac{3 \times (-0.74) - 1 \times (-0.41)}{2} = -0.91 \text{ V}$$

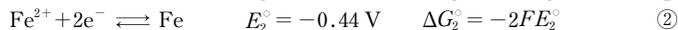
7.11 **推奨** (Latimer 図)

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と Fe^{2+}/Fe 系の標準電位 E° を下に示す。これより、 Fe^{3+}/Fe 系の標準電位 E_3° を求めよ。

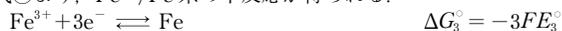


解

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系と Fe^{2+}/Fe 系の半反応、標準電位 E° 、標準エネルギー変化 ΔG° をそれぞれ式①と式②に示す。



式① + 式②より、 Fe^{3+}/Fe 系の半反応が得られる。



よって、

$$\begin{aligned} \Delta G_3^\circ &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \\ -3FE_3^\circ &= -1FE_1^\circ + (-2FE_2^\circ) \\ E_3^\circ &= \frac{1 \times (0.77) + 2 \times (-0.44)}{2} = -0.04 \text{ V} \end{aligned}$$

7.12 **必須** (酸化還元滴定)

2つの水溶液を混合して反応が平衡状態になったとき、この水溶液に白金電極を挿入して半電池をつくる。標準水素電極を参照電極(負極)にして電位を測定したときの値を求めよ。ただし、水溶液は $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ とし、このときの条件標準電位は、

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0.70 \text{ V}, \quad E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-}^\circ = 1.51 \text{ V} \text{ とする。}$$

(1) 0.10 M Fe^{2+} 溶液 50 mL に 0.020 M MnO_4^- 溶液 20 mL を加えたとき

解

Fe^{2+} と KMnO_4 の反応は、平衡定数が十分に大きく ($K \approx 10^{64}$)、定量的に進行するため、反応後の各イオンの濃度は下のとおりになる。

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0.10 \times 50 - 0.020 \times 20 \times 5 \text{ (mmol)}}{50 + 20 \text{ (mL)}} = \frac{3.0}{70} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0.020 \times 20 \times 5 \text{ (mmol)}}{50 + 20 \text{ (mL)}} = \frac{2.0}{70} \text{ M}$$

溶液の電位 E は、

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.70 - 0.059 \log \frac{3.0/70}{2.0/70} = 0.69 \text{ V}$$

(2) 0.10 M Fe^{2+} 溶液 50 mL に 0.020 M MnO_4^- 溶液 50 mL を加えたとき

解

過不足なく反応が終了するので、溶液の電位 E_{eq} は、

$$E_{\text{eq}} = \frac{5E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-}^\circ + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ}{6} = 1.38 \text{ V}$$

(3) 0.10 M Fe^{2+} 溶液 50 mL に 0.020 M MnO_4^- 溶液 100 mL を加えたとき

解

Fe^{2+} は完全に Fe^{3+} に酸化されており、溶液中には Mn^{2+} と MnO_4^- が共存している。

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{0.020 \times 50 \text{ (mmol)}}{50 + 100 \text{ (mL)}} = \frac{1.0}{150} \text{ M}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{0.020 \times 100 - 0.020 \times 50 \text{ (mmol)}}{50 + 100 \text{ (mL)}} = \frac{1.0}{150} \text{ M}$$

溶液の電位 E は、

$$E = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-}^\circ - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = 1.51 \text{ V}$$

7.13 ● 必須 ● (酸化還元滴定)

1 M HClO₄ 水溶液中で 0.100 M Fe³⁺ 50 mL を 0.100 M Sn²⁺ で滴定する。次の滴定量を加えた後の溶液の電位を計算せよ。ただし、1 M HClO₄ 水溶液中での条件標準電位は、 $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = -0.16 \text{ V}$ 、 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.73 \text{ V}$ とし、HClO₄ の濃度は変化しないものとする。

(1) 10.0 mL

解

Fe³⁺ と Sn²⁺ の反応は、平衡定数が十分に大きく ($K \approx 10^{21}$)、定量的に進行するため、反応後の各イオンの濃度は下のとおりになる。

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0.100 \times 50.0 - 0.100 \times 10.0 \times 2 \text{ (mmol)}}{50.0 + 10.0 \text{ (mL)}} = \frac{3.00}{60.0} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0.100 \times 10.0 \times 2 \text{ (mmol)}}{50.0 + 10.0 \text{ (mL)}} = \frac{2.00}{60.0} \text{ M}$$

溶液の電位 E は、

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.73 - 0.059 \log \frac{2.00/60.0}{3.00/60.0} = 0.74 \text{ V}$$

(2) 12.5 mL

解

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2.50}{62.5} \text{ M}, [\text{Fe}^{2+}] = \frac{2.50}{62.5} \text{ M より}, E = 0.73 \text{ V}$$

(3) 20.0 mL

解

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1.00}{70.0} \text{ M}, [\text{Fe}^{2+}] = \frac{4.00}{70.0} \text{ M より}, E = 0.69 \text{ V}$$

(4) 24.5 mL

解

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0.100}{74.5} \text{ M}, [\text{Fe}^{2+}] = \frac{4.90}{74.5} \text{ M より}, E = 0.63 \text{ V}$$

(5) 25.0 mL

解

過不足なく反応が終了する当量点の電位 E_{eq} は、

$$E_{\text{eq}} = \frac{2E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{3} = 0.14 \text{ V}$$

(6) 25.5 mL

解

当量点後、Fe³⁺ は完全に Fe²⁺ に還元されており、溶液中には Sn²⁺ と Sn⁴⁺ が共存している。

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{0.100 \times 25.0 \text{ (mmol)}}{50.0 + 25.5 \text{ (mL)}} = \frac{2.50}{75.5} \text{ M}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{0.100 \times 0.50 \text{ (mmol)}}{50.0 + 25.5 \text{ (mL)}} = \frac{0.05}{75.5} \text{ M}$$

溶液の電位 E は、

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = -0.16 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.05/75.5}{2.50/75.5} = -0.11 \text{ V}$$

(7) 30.0 mL

解

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{2.50}{80.0} \text{ M}, [\text{Sn}^{2+}] = \frac{0.50}{80.0} \text{ M より}, E = -0.14 \text{ V}$$

7.14 推奨 (酸化還元滴定)

Fe(II)のセリウム(IV)塩滴定において、酸化還元指示薬にフェロインを使用した。当量点において、飽和カロメル電極(SCE)を参照電極(負極)にして反応溶液の電位を測定したところ0.866 Vであった。この電位において、酸化されていない Fe(phen)_3^{2+} の割合を求めよ。

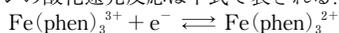
ただし、フェロインの条件標準電位(1 M H_2SO_4)は1.06 Vであり、飽和カロメル電極(SCE)の電位は $E_{\text{SCE}} = 0.244 \text{ V}$ とする。

解

飽和カロメル電極(SCE)を参照電極として測定した溶液の電位を E 、SHE基準の電位を E_r とすると、測定電位 E にSCEの電位 E_{SCE} (0.244 V)を加えれば、 E_r に換算できる。

$$E_r = E + E_{\text{SCE}} = 0.866 + 0.244 = 1.110 \text{ V}$$

フェロインの酸化還元反応は下式で表される。



$$E_{\text{in}}^\circ = 1.06 \text{ V}$$

反応溶液(1 M H_2SO_4)中の酸化還元指示薬の電位 E_r は、

$$\begin{aligned} E_r &= E_{\text{in}}^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{Red}}]}{[\text{In}_{\text{Ox}}]} \\ &= 1.06 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]}{[\text{Fe(phen)}_3^{3+}]} \end{aligned}$$

$E_r = 1.11 \text{ V}$ より、

$$\frac{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]}{[\text{Fe(phen)}_3^{3+}]} = 0.142$$

$$[\text{Fe(phen)}_3^{2+}] (\%) = \frac{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]}{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}] + [\text{Fe(phen)}_3^{3+}]} \times 100 = 12.4 \%$$

7.15 必須 (過マンガン酸塩滴定)

シュウ酸ナトリウム(式量 = 134.0) 0.1692 gを正確にはかり取り、純水に溶かして250 mLにした。この溶液20 mLを三角フラスコに取り、硫酸(1+4)を5 mL加えて約70°Cに加熱し、過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ19.65 mLを要した。過マンガン酸カリウム水溶液の濃度(M)を求めよ。

解

反応した電子の物質量は等しいので、 $n \cdot C \cdot V = n' \cdot C' \cdot V'$ が成立する。

シュウ酸イオンでは、 $n = 2$ 、 $V = 20.00 \text{ mL}$ であり、シュウ酸ナトリウムのモル濃度 C は、

$$C = \frac{169.2 \text{ mg}}{134.0 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{250 \text{ mL}} = 5.051 \times 10^{-3} \text{ M}$$

過マンガン酸イオンでは、 $n' = 5$ 、 $V' = 19.65 \text{ mL}$ であり、モル濃度を C' とすると、

$$2 \times 5.051 \times 10^{-3} \times 20.00 = 5 \times C' \times 19.65$$

$$C' = 2.056 \times 10^{-3} \text{ M}$$

7.16 **推奨** (過マンガン酸塩滴定)

COD (化学的酸素要求量) の測定操作に関する次の文を読み、(1) ~ (5) に答えよ。

300 mL の三角フラスコに、ある工場排水 50 mL を正確に取り、純水で約 100 mL とした。硫酸 (1+2) 10 mL と硫酸銀 (Ag_2SO_4) 粉末 1 g を加えてスターラーで 10 ~ 20 分間攪拌し、次に 5×10^{-3} M KMnO_4 標準溶液 ($f=1.000$) 10 mL を正確に加え、30 分間沸騰水浴中で加熱した。フラスコを水浴から取り出し、ただちに 1.25×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液 10 mL を正確に加えて振り混ぜた。溶液を 60 ~ 80 °C に保ちながら、 5×10^{-3} M KMnO_4 標準溶液で逆滴定したところ、8.00 mL を要した。別に純水 100 mL を用いて空試験を行った。

なお、COD 値の計算式は次の式で示される。

$$\text{COD} [\text{mg/L}] = (a - b) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

ただし、 a : 滴定に要した 5×10^{-3} M 過マンガン酸カリウム標準溶液の体積 (mL)

b : 空試験に要した 5×10^{-3} M 過マンガン酸カリウム標準溶液の体積 (mL)

f : 5×10^{-3} M 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター

V : 検水量 (mL)

(1) Ag_2SO_4 粉末を加えるのはなぜか。

解

試料水に含まれる塩化物イオンが酸化剤を消費してしまうため、 Ag_2SO_4 粉末を加えて、 Cl^- を AgCl の沈殿として除き、妨害を防ぐ。 Ag_2SO_4 1 g で約 200 mg の Cl^- の妨害を防ぐことができる。

(2) 沸騰水浴中で加熱するのは何のためか。

解

試料中の有機物質などの還元性物質を過マンガン酸イオンで完全に酸化分解するため。

(3) 1.25×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液の調製では、この濃度を正確に求めておく必要があるか。

解

空試験で補正しているので、正確な濃度は必要としない。約 1.25×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液であればよい。正確に 10 mL 加えることが重要になる。

(4) COD の計算式中の 0.2 を誘導せよ。

解

この値は、 5×10^{-3} M KMnO_4 標準溶液 1 mL の酸素相当量 (mg) を示す。 MnO_4^- は 5 電子反応、 O_2 は 4 電子反応なので、 MnO_4^- 1 mol は O_2 1.25 mol に相当する。したがって、

$$(5 \times 10^3 (\text{mM})) \times 1.25 \times 32 (\text{mg}) = 0.2 \text{ mg(O)}$$

(5) 工場排水の COD 値はいくらか。ただし、空試験は 0 mL とする。

解

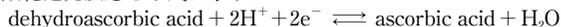
$$\text{COD} = (8.00 - 0) \times 1.000 \times \frac{1000}{50} \times 0.2 = 32 \text{ mg/L}$$

7.17 推奨 (ヨウ素滴定)

レモン中のビタミン C(L-アスコルビン酸) をヨウ素滴定法で定量した。果汁 20.00 g を水で 50 mL にし、リン酸酸性下で、0.05 M ($f=1.000$) ヨウ素標準溶液で滴定したところ、1.26 mL を要した。レモン中のビタミン C の濃度 (mg/100 g 単位) を求めよ。

解

L-アスコルビン酸 (ascorbic acid) は酸化されると、デヒドロアスコルビン酸 (dehydroascorbic acid) になる。酸化還元反応を下式に示す。



果汁 20.00 g に含まれているビタミン C の物質量を a' モルとすると、反応した電子の物質量は等しいので、下式が成立する。

$$n \cdot a = n' \cdot a'$$

$$2 \times 0.05 \times 1.000 \times \frac{1.26}{1000} = 2 \times a'$$

$$a' = 6.30 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

果汁 20.00 g に含まれているビタミン C (分子量 176.1) の質量は、

$$6.30 \times 10^{-5} \times 176.1 \text{ g} = 0.0111 \text{ g}$$

よって、ビタミン C の濃度 (mg/100 g 単位) は、

$$\frac{11.1 \text{ mg}}{20.00 \text{ g}} = \frac{5 \times 11.1}{5 \times 20.00} = 55.5 \text{ mg/100 g}$$

7.18 必須 (ヨウ素滴定)

チオ硫酸ナトリウム標準溶液の濃度を求めるために、ヨウ素酸カリウムを一次標準物質に使用して標定した。次の結果より、チオ硫酸ナトリウム標準溶液の正確な濃度を求める式を誘導せよ。

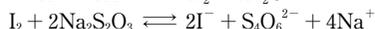
1/60 M KIO_3 標準溶液 (ファクター, f) : 25 mL

滴定に要したチオ硫酸ナトリウム標準溶液の体積 : x [mL]

チオ硫酸ナトリウム標準溶液の濃度 : C [M]

解

チオ硫酸ナトリウムとヨウ素酸カリウムの反応を下式に示す。



滴定に要したチオ硫酸ナトリウムの物質量 a [mmol] は、

$$a = C \times x \text{ [mmol]}$$

反応した 1/60 M KIO_3 標準溶液 (ファクター, f) の物質量 b [mmol] は、

$$b = \frac{1}{60} \times f \times 25 \text{ [mmol]}$$

チオ硫酸ナトリウムとヨウ素酸カリウムの量論比は 6/1 なので、 $a = 6b$ より、

$$C = \frac{2.5 \times f}{x} \text{ [M]}$$

もしくは、反応した電子の物質量が等しいことに着目すると、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は 1 電子反応、 IO_3^- は 6 電子反応なので、

$$1 \times (C \times x) \text{ [mmol]} = 6 \times \left(\frac{1}{60} \times f \times 25 \right) \text{ [mmol]}$$

$$C = \frac{2.5 \times f}{x} \text{ [M]}$$

7.19 推奨 (ヨウ素滴定)

DO (溶存酸素) の測定操作に関する次の文を読み、(1) と (2) に答えよ。

溶存酸素測定びん (酸素びん: 100 mL) に検水を満たし、駒込ピペットを使って、ピペットの先端を検水に挿入しながら、硫酸マンガ 0.5 mL とアルカリ性ヨウ化カリウム水溶液 0.5 mL をそれぞれ手早く加える。ただちに測定びん中に空気が残らないように密栓する。数回連続転倒して、生成した褐色の沈殿がびん全体に及ぶように十分混合する。沈殿が沈降してきたら再び連続転倒して混合する。

沈殿が沈降し、上澄み液が全体の 1/3 になったら開栓し、びんの首に沿って濃硫酸 1 mL を加える。密栓して数回連続転倒して、ヨウ素を遊離させる。測定びんの検水をすべて 500 mL のビーカーに移す。これを 0.025 M チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。溶液がレモン色になったら、デンプン指示薬を 2 ~ 3 mL 加えて再び滴下を続ける。溶液の色が消えたところを終点とする。

- (1) 0.025 M チオ硫酸ナトリウム標準溶液の滴定量から検水中の溶存酸素濃度 DO (dissolved oxygen: mg O/L) を求める式を誘導せよ。

検水量: V_1 [mL]

チオ硫酸ナトリウム標準溶液の正確な濃度: 0.025 M ($f = 1.000$)

チオ硫酸ナトリウム標準溶液の滴定量: V_2 [mL]

解

$S_2O_3^{2-}$ は 1 電子反応なので、滴定の際に反応した電子の物質量 a [mmol] は、

$$a = 0.025 \times 1.000 \times V_2 \text{ [mmol]}$$

酸素分子 1 mol は、4 電子反応なので、電子 1 mol は 1/4 mol の酸素分子に相当する。よって、 a [mmol] の電子と反応する酸素の物質量 b [mmol] は、

$$b = a \times \frac{1}{4} \text{ [mmol]}$$

検水量は駒込ピペットで加えた 1 mL を除いた $(V_1 - 1)$ [mL] になる。

溶存酸素濃度 DO (mg O/L) は、

$$DO = \frac{b \times 32 \text{ (mg)}}{V_1 - 1 \text{ (mL)}} = 0.2 \times V_2 \times \frac{1000}{V_1 - 1} \text{ [mg O/L]}$$

- (2) 25 °C の水に酸素が 10.0 mg/L 溶解している。今、検水 100 mL を使用して、上の操作に従って滴定したとき、当量点における 0.025 M チオ硫酸ナトリウム標準溶液 ($f = 1.000$) の滴定量を求めよ。

解

DO = 10.0 mg/L, $V_1 = 100$ mL を上式に代入すると、

$$DO = 0.2 \times V_2 \times \frac{1000}{100 - 1}$$

$$V_2 = 9.95 \text{ mL}$$

7.20 ◀チャレンジ▶ (ヨウ素滴定)

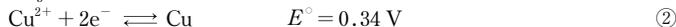
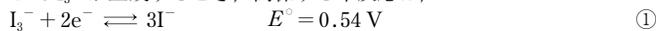
銅(II)イオンを含む試料 1.012 g を 100 mL の水に溶かして試料溶液とした。

この溶液に過剰の KI を加えて、 I_3^- を生成させた。これを 0.0250 M のチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定したところ、8.28 mL を要した。次の (1) と (2) に答えよ。

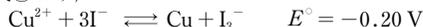
- (1) I_3^-/I^- 系の標準電極電位が $E^\circ = 0.54 \text{ V}$ であり、 Cu^{2+}/Cu と Cu^{2+}/Cu^+ 系の標準電極電位がそれぞれ $E^\circ = 0.34 \text{ V}$ と 0.15 V であるが、 Cu^{2+} によって I_3^- が生成する理由を述べよ。

解

Cu^{2+} によって I_3^- が生成するとき、関係する半反応は、



式② - 式①より、

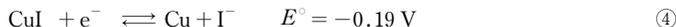
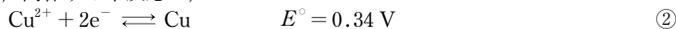


$E^\circ < 0$ より、この反応は自発的に左から右には進まない。

実際の反応では、 Cu^{2+} は 1 電子反応で進み、還元生成物として CuI が生じている。



このとき、関係する半反応は、



式③の電位は、

$$E = E^\circ - 0.059 \log \frac{[CuI]}{[Cu^{2+}][I^-]} \quad (5)$$

式②から、

$$E_1 = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]} \quad (6)$$

式④から、

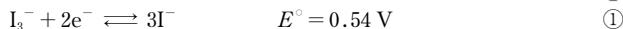
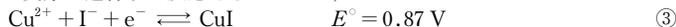
$$E_2 = -0.19 - 0.059 \log \frac{[Cu][I^-]}{[CuI]} \quad (7)$$

式⑥ × 2 - 式⑦より

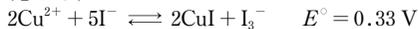
$$E = 2 \times E_1 - E_2 = 0.87 - 0.059 \log \frac{[CuI]}{[Cu^{2+}][I^-]}$$

よって、式③の E° は、 $E^\circ = 0.87 \text{ V}$ になる。

つまり、ヨウ化物イオンが存在すると、式③で示す半反応によって $E^\circ = 0.87 \text{ V}$ になり、酸化力が大きくなる。実際に進行する反応をまとめると、



式③ × 2 - 式①より、



以上より、 Cu^{2+} によって I^- が酸化されて CuI と I_3^- が生成するとき、 $E^\circ > 0$ となるので、反応は自発的に右に進行する。

- (2) 試料中の銅の質量パーセント濃度を求めよ。

解

Cu^{2+}/CuI 系とチオ硫酸イオン系の酸化で反応した電子の物質量は等しいので、

$$n \cdot C \cdot V = n' \cdot C' \cdot V'$$

が成立する。

Cu^{2+} のモル濃度を C とすると、

$$Cu^{2+}/CuI \text{ 系では、} n = 1, V = 100 \text{ mL}$$

チオ硫酸イオン系では、 $n' = 1, C' = 0.0250 \text{ M}, V' = 8.28 \text{ mL}$ より、

$$C = \frac{1 \times 0.0250 \times 8.28}{1 \times 100} = 2.07 \times 10^{-3} \text{ M}$$

100 mL 中の Cu^{2+} の物質質量 a [mmol] は、 $a = C \times 100 = 0.207 \text{ mmol}$

よって、

$$Cu(\%) = \frac{a \times 63.6 \text{ (mg)}}{1012 \text{ (mg)}} \times 100 = 1.30\%$$

第8章の解答

8.1 必須 (タイトル)

物質 A を水相 100 mL に溶解後、10 mL の有機相に 90% 抽出した。物質 A の分配比 D を求めなさい。

解

$$E(\%) = \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{o}}}}$$

に各条件を代入すると、次のようになる。

$$90\% = \frac{100D}{D + \frac{100}{10}}$$

これを解くと、

$$D = 90$$

8.2 必須 (タイトル)

物質 A が 5.00 g 溶けている水相と同じ体積の有機相を激しく振り混ぜて平衡にした。平衡後の有機相中の物質 A の量は 4.50 g であった。物質 A の分配係数 K_D を求めなさい。ただし、物質 A は水相、有機相とも同じ化学種として存在しているものとする。

解

水相および有機相の体積を V とすれば、平衡後の水相および有機相における物質 A の濃度は、それぞれ、

$$C_{\text{aq}} = \frac{(5.00 - 4.50)}{V} = \frac{0.50}{V} \quad C_{\text{o}} = \frac{4.50}{V}$$

よって、

$$K_D = \frac{C_{\text{o}}}{C_{\text{aq}}} = \frac{4.50/V}{0.50/V} = 9$$

8.3 必須 (タイトル)

濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の溶質を含む水溶液 100 mL を 10 mL の有機溶媒と振り混ぜたところ、水相の溶質濃度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ になった。このときの分配比を求めなさい。

解

[はじめの水相中の溶質 A の物質質量]

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \times \frac{100 \text{ (mL)}}{1000 \text{ (mL)}} = 0.1 \text{ mmol}$$

[抽出後の水相中の溶質 A の物質質量]

$$2.0 \times 10^{-4} \text{ M} \times \frac{100 \text{ (mL)}}{1000 \text{ (mL)}} = 0.02 \text{ mmol}$$

[有機相中の溶質 A の物質質量]

$$0.1 \text{ (mmol)} - 0.02 \text{ (mmol)} = 0.08 \text{ mmol}$$

よって、

$$D = \frac{0.08/10}{0.02/100} = 40$$

8.4 ● 必須 ● (タイトル)

1.2 M の弱酸 HB 水溶液 100 mL から HB をクロロホルム 60.0 mL に抽出した。抽出後、水相を 20.0 mL 取り、0.100 M NaOH 水溶液で滴定したところ、12.00 mL を要した。HB の分配比 D を求めなさい。

解

[抽出後の水相の HB 濃度]

$$0.100 \text{ M} \times 12.0 \text{ mL} = x [\text{M}] \times 20.0 \text{ mL}$$

$$x = 0.06 \text{ M}$$

[抽出後の水相中の HB 物質質量]

$$0.06 \text{ M} \times \frac{100 \text{ (mL)}}{1000 \text{ (mL)}} = 0.006 \text{ mol}$$

[抽出後のクロロホルム中の HB 物質質量]

$$1.2 \text{ M} \times \frac{100 \text{ (mL)}}{1000 \text{ (mL)}} - 0.006 = 0.114 \text{ mol}$$

[分配比 D]

$$D = \frac{0.114/60}{0.006/100} = 31.7$$

8.5 ● 必須 ● (タイトル)

ヨウ素 I_2 の二硫化炭素 CS_2 と水への分配係数 K_D は 410 である。 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ のヨウ素水溶液 100 mL と CS_2 10 mL をよく振り混ぜて、平衡に達したときの CS_2 相の I_2 の濃度は何 M か。また、 CS_2 相に何 % 抽出されているか求めなさい。

解

水相および有機相の体積をそれぞれ、 V_{aq} 、 V_o 、また、最初の水相の I_2 の物質質量を W および平衡後に水相に残っている I_2 の物質質量を W_1 とする。

$$K_D = \frac{(W - W_1)/V_o}{W_1/V_{\text{aq}}} = \frac{[\text{I}_2]_o}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$$

CS_2 に抽出された I_2 量は、 $(0.0010 - W_1)$ [mol] であるので、

$$K_D = \frac{(0.0010 - W_1)/0.010}{W_1/0.10} = 410$$

よって、

$$W_1 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

CS_2 相における I_2 の濃度は、

$$\frac{0.0010 - W_1}{0.010} = 0.098 \text{ M}$$

である。また、抽出率は、

$$E(\%) = \frac{W - W_1}{W} \times 100 = \frac{0.0010 - (2.4 \times 10^{-5})}{0.0010} \times 100 = 98\%$$

となる。

8.6 ● 必須 ● (タイトル)

濃度 0.10 M の物質 A を含む水溶液 50 mL と有機溶媒 10 mL を振り混ぜて抽出を行ったところ水相中に 0.50 mmol の A が残った。この物質 A の分配比 D と抽出率 $E(\%)$ を求めなさい。

解

水相にははじめに 5.0 mmol の物質 A があったので、4.5 mmol の物質 A が有機相に抽出されたことになる。したがって、有機相中における物質 A の濃度は 0.45 M であり、水相中では 0.01 M である。

よって、分配比 D は、

$$D = \frac{4.5/10}{0.5/50} = \frac{0.45 \text{ M}}{0.01 \text{ M}} = 45$$

また、抽出率 $E(\%)$ は

$$E(\%) = \frac{100D}{D + \frac{50}{10}} = 90\%$$

$$(\text{別解} : E(\%) = \frac{4.5}{5.0} \times 100 = 90\%)$$

8.7 必須 (タイトル)

溶質 A の水相と有機相の分配比 D は 20 である。0.010 mol の溶質 A を含む水相 50 mL を、50 mL の有機相で 1 回抽出した場合と、25 mL の有機相で 2 回抽出した場合、それぞれについて、水相に残った溶質 A の物質量を求めなさい。

解

50 mL の有機相で 1 回抽出した場合、水相に残った物質 A の物質量を X_1 とすると、

$$X_1 = 0.010 \times \left(\frac{50}{20 \times 50 + 50} \right) = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

25 mL の有機相で 2 回抽出した場合、水相に残った物質 A の物質量を X_2 とすると、

$$X_2 = 0.010 \times \left(\frac{50}{20 \times 25 + 50} \right)^2 = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

よって、抽出回数が多いほど、効果的に溶質が有機相に抽出されることがわかる。

8.8 推奨 (タイトル)

酪酸 4.0 g を水 500 mL に溶解した後、エーテル 250 mL で抽出したところ 2.4 g が抽出された。続いて、250 mL のエーテルで 2 回目の抽出をしたとき、水相に残る酪酸の量を求めなさい。なお、水相は酸性で酪酸の解離は抑えられているものとする。

解

酪酸を HBR とすると、 $[\text{BR}^-]_{\text{aq}} = 0$ であるから、分配比 D は、

$$D = \frac{[\text{HBR}]_o}{[\text{HBR}]_{\text{aq}} + [\text{BR}^-]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{HBR}]_o}{[\text{HBR}]_{\text{aq}}}$$

となる。酪酸の分配比 D で表すと、1 回目の抽出より、

$$D = \frac{2.4/250}{1.6/500} = 3.0$$

が得られる。2 回目の抽出で水相に残る酪酸の量を x [g] とすれば、

$$\frac{(1.6 - x)/250}{x/500} = 3.0$$

であるので、 $x = 0.64$ g となる。または、

$$x = 4.0 \times \left(\frac{500}{3.0 \times 250 + 500} \right)^2 = 0.64 \text{ g}$$

8.9 必須 (タイトル)

一般に、金属キレート剤の溶媒抽出では、pH が高いほど、抽出率や分配比がよい。その理由について述べなさい。

解

一般に、溶媒抽出における抽出試薬はルイス塩基であるので、錯生成定数が pH の上昇とともに大きくなるためである。

8.10 推奨 (タイトル)

酸解離定数 $K_a = 5.0 \times 10^{-4}$ の弱酸 HA の水相と有機相の分配係数 K_D は 10 であった。水相の pH 3.0 のときの分配比 D を求めなさい。

解

$$K_D = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}, \quad K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}}[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}$$

有機相には未解離の HA しか存在しないので、

$$D = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}}} = \frac{10}{1 + \frac{5.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-3}}} = 6.7$$

8.11 推奨 (タイトル)

1.0 M HCl 酸性下でカルボン酸 HA の溶媒抽出を行った。抽出後の水相と有機相の HA の濃度はそれぞれ、 1.0×10^{-4} M、 2.0×10^{-4} M であった。有機相での HA の二量体生成定数 (K_{dim}) を 150 M^{-1} として、HA の分配係数 K_D を求めなさい。

解

有機相中の二量体の濃度を x [M] とすると、

$$K_{\text{dim}} = \frac{x}{(2 \times 10^{-4} - 2x)^2} = 150$$

x の 2 次方程式を解くと、

$$x = 6 \times 10^{-6}$$

$$[\text{HA}]_o = 2.0 \times 10^{-4} - 2 \times (6 \times 10^{-6}) = 1.88 \times 10^{-4} \text{ M}$$

酸濃度が高いので、

$$[\text{HA}]_{\text{aq}} = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$K_D = \frac{1.88 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.88$$

$$K_D = 1.9$$

$$(\text{参考}) \quad ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

8.12 推奨 (タイトル)

1.00 g の安息香酸 ($\text{p}K_a = 4.20$) を溶かした pH 7.0 の水溶液 100 mL にジエチルエーテル 10.0 mL を加えて振り混ぜ、平衡状態にした。この抽出系における安息香酸の K_D は 40 である。この条件下ではジエチルエーテル相での二量体生成が無視できると仮定して、有機相に抽出される安息香酸の質量を求めなさい。

解

二量体生成が無視でき、かつ $[\text{H}^+] \ll K_a$ であるので

$$D = \frac{K_D [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{K_a} = \frac{40 \times 10^{-7.0}}{10^{-4.20}} = 0.064$$

$$E(\%) = \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_o}} = \frac{6.4}{0.064 + 10} = 0.64\%$$

したがって、抽出される安息香酸は

$$1.00 \times 0.0064 = 6.4 \times 10^{-3} \text{ g}$$

8.13 推奨 (タイトル)

アセチルアセトン ($\text{p}K_a = 9.0$) の水と四塩化炭素間の分配係数 $\log K_D$ は 0.40 である。

(1) pH 5.0 と 11.0 のときの分配比を求めなさい。

解

pH 5.0 ではほぼすべてが中性化学種として存在するので、

$$D = K_D = 2.51$$

pH 11.0 ではほぼすべてが陰イオンとして存在するので、

$$D = \frac{K_D [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{K_a} = \frac{2.51 \times 10^{-11}}{10^{-9}} = 0.0251$$

(2) 水の体積を 100 mL、四塩化炭素の体積を 10 mL としたときの pH 5.0 と 11.0 のときの抽出率 E を求めなさい。

解

8.12 と同様に、抽出率と分配比の関係式に値を代入する。

pH 5.0 では

$$E(\%) = 20.0\%$$

pH 11.0 では

$$E(\%) = 0.25\%$$

8.14 [推奨] (タイトル)

0.1 M 酢酸 100.0 mL と有機溶媒 10.0 mL を振り混ぜて抽出を行ったところ、水相中に 5.0×10^{-4} mol の酢酸が残った。

- (1) 酢酸の分配比 D と抽出率 $E(\%)$ を求めなさい。

解

はじめの酢酸の全量は

$$0.10 \times \frac{100}{1000} = 0.010 \text{ mol}$$

$$E(\%) = \frac{0.01 - (5.0 \times 10^{-4})}{0.01} \times 100 = 95\%$$

$$D = \frac{9.5 \times 10^{-3}/10}{5 \times 10^{-4}/100} = \frac{9.5 \times 10^{-4} \text{ M}}{5 \times 10^{-6} \text{ M}} = 190$$

- (2) 水溶液に NaOH を加えて塩基性になると、酢酸の分配比 D はどのように変化するかを、理由を示して説明しなさい。

解

塩基性になると酢酸が酸解離して酢酸陰イオンになる。酢酸陰イオンの有機相への分配は無視できるほど小さいので、水相が塩基性になると分配比が小さくなる。

8.15 [推奨] (タイトル)

100 mL の水に安息香酸 1.0 g を溶解し、有機溶媒 100 mL を加えて振とうし、分配平衡状態にした。水相の pH が (1) 2.5, (2) 7.5 のときの分配比 D をそれぞれ求めなさい。ただし、分配係数 K_D は 40, 酸解離定数 K_a は 6.5×10^{-5} 、二量体生成は無視できるものとする。

- (1) pH 2.5

解

$$D = \frac{K_D(1 + 2K_{\text{dim}}[\text{PhCOOH}]_o)}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}}} = \frac{40 \times 1}{1 + \frac{6.5 \times 10^{-5}}{0.0032}} = 39.2$$

- (2) pH 7.5

解

$$K_a = 6.5 \times 10^{-5}$$

より

$$\text{p}K_a = 4.2$$

となる。よって、 $\text{pH} \gg \text{p}K_a$ と近似できるので、

$$D = \frac{K_D[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{K_a} = \frac{40 \times (3.2 \times 10^{-8})}{6.5 \times 10^{-5}} = 0.02$$

8.16 ● 必須 ● (タイトル)

水相と有機相間の物質 A の分配比は 4.0 である。0.010 mol の物質 A を含む水相 100 mL を、100 mL の有機相で 1 回抽出する場合と、20 mL の有機相で 5 回抽出する場合の物質 A の抽出率をそれぞれ求めなさい。

解

はじめの水相中の物質 A の物質量を x_0 、 n 回目の抽出時に水相に残った物質 A の物質量を x_n とする。

(1) 100 mL を用いて 1 回で抽出する場合

$$x_1 = x_0 \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_o + V_{\text{aq}}} \right) = 0.010 \times \left(\frac{100}{4.0 \times 100 + 100} \right) = 2.0 \times 10^{-3}$$

抽出率は、

$$E(\%) = \frac{x_0 - x_1}{x_0} \times 100 = \frac{0.010 - 0.002}{0.010} \times 100 = 80\%$$

(2) 20 mL ずつ用いて 5 回抽出する場合

$$x_5 = x_0 \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_o + V_{\text{aq}}} \right)^5 = 0.010 \times \left(\frac{100}{4.0 \times 20 + 100} \right)^5 = 5.3 \times 10^{-4}$$

抽出率は、

$$E(\%) = \frac{x_0 - x_5}{x_0} \times 100 = \frac{0.010 - (5.3 \times 10^{-4})}{0.010} \times 100 = 94.7\%$$

8.17 [推奨] (タイトル)

水溶液 150 mL からある成分 Y を毎回 50 mL ずつのエーテルを用いて 3 回繰り返して抽出した。その結果、水溶液から 97% の Y が除去されていた。Y の分配係数 K_D を求めなさい。

ただし、水相、有機相中には Y の化学種は 1 種類のみが存在しているものとする。

解

最初の水相中に含まれている溶質を W_0 [%]、 n 回抽出後に水相に残る溶質を W_n [%] とし、式 (8.17) を変形すると、

$$\frac{W_n}{W_0} = \left(\frac{V_{\text{aq}}}{K_D V_o + V_{\text{aq}}} \right)^n$$

となる。なお、抽出化学種が 1 種類の場合は $K_D = D$ となる。

$$\frac{3}{100} = \left(\frac{150}{K_D \times 50 + 150} \right)^3$$

であるので、

$$0.03 = \left(\frac{3}{K_D + 3} \right)^3$$

よって、 $K_D = 6.7$

8.18 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

有機化合物 X を 1.0 g 溶解した水試料 100 mL をエーテル 100 mL と振り混ぜた。エーテル層を取り出し分析した結果、X が 0.80 g 含まれていることがわかった。下記の問いに答えよ。

(1) 分配比を求めなさい。

解

$$D = \frac{0.8/100}{(1.0 - 0.8)/100} = 4.0$$

(2) X を 97% 以上抽出するためには、毎回 100 mL のエーテルを使って、何回抽出する必要があるか。

解

$$\frac{W_n}{W_0} = \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_0 + V_{\text{aq}}} \right)^n$$

より、

$$\frac{3}{100} > \left(\frac{100}{4.0 \times 100 + 100} \right)^n = \left(\frac{1}{5} \right)^n$$

よって、 $n = 3$

(3) エーテルを 50 mL ずつ用いて 3 回抽出するとき、X は何% 抽出されるか。

解

(2) と同様に、

$$\frac{W_n}{W_0} = \left(\frac{100}{4.0 \times 50 + 100} \right)^3 = \left(\frac{1}{3} \right)^3$$

$$100 \times \frac{26}{27} = 96\%$$

8.19 [推奨] (タイトル)

水相 100 mL 中の溶質を 50 mL の有機溶媒を用いて、2 回抽出操作を行ったところ、4% の溶質が水相に残った。溶質の分配比を求めなさい。

解

はじめの溶質の量を 1.0 g として考えると、0.96 g が抽出され、0.04 g が水相に残ったことになる。

$$0.04 = 1.0 \times \left(\frac{100}{D \times 50 + 100} \right)^2$$

となる。よって、

$$0.2 = \frac{100}{D \times 50 + 100}$$

これを解いて、 $D = 8.0$

8.20 ● 必須 ● (タイトル)

水とベンゼン間の物質 A の分配比 D は 3.50 である。いま、物質 A を含む水溶液 75 mL を、ベンゼン 100 mL で 1 回抽出したときと 20 mL で 5 回抽出したときの物質 A の抽出率 E を求めなさい。

解

(1) 100 mL で 1 回抽出したとき

$$x_1 = x_0 \left(\frac{75}{3.50 \times 100 + 75} \right) = 0.1765x_0$$

つぎに、これを

$$E(\%) = \left(\frac{x_0 - x_1}{x_0} \right) \times 100$$

に代入すると、

$$E(\%) = \left(\frac{x_0 - 0.1765x_0}{x_0} \right) \times 100 = (1 - 0.1765) \times 100 = 82.35\%$$

(2) 20 mL で 5 回抽出したとき

$$x_5 = x_0 \left(\frac{75}{3.50 \times 20 + 75} \right)^5 = 0.0370x_0$$

(1) と同様に、

$$E(\%) = \left(\frac{x_0 - 0.0370x_0}{x_0} \right) \times 100 = (1 - 0.0370) \times 100 = 96.3\%$$

8.21 ◀ チャレンジ ▶ (タイトル)

水溶液中の金属イオン M^{n+} をキレート試薬 HR によって金属錯体 MR_n として有機溶媒に抽出するとき、抽出条件が以下のように変化すると金属イオンの分配比はどのように変化するか、理由を示して説明しなさい。

(1) 水溶液中の水素イオン濃度を大きくする。

解

HR の酸解離が抑制され、錯形成にあずかる R^- の濃度が減少するので、分配比が小さくなる。

(2) 酸解離定数の大きな HR を用いる。

解

同じ pH でも錯形成にあずかる R^- の濃度が大きくなるので、分配比が大きくなる。

(3) 錯生成定数の大きな HR を用いる。

解

同じ HR 濃度でも、生成する錯体の濃度が大きくなるので、分配比が大きくなる。

8.22 ● 必須 ● (タイトル)

5.0 g/L の NaCl 水溶液 100 mL がある。交換容量が $4.2 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ の H^+ 型イオン交換樹脂を充填したカラムにこの溶液を通して、 Na^+ を完全に除去するためには、何 g のイオン交換樹脂が必要か。ただし、Na, Cl の原子量をそれぞれ、23.0, 35.5 とする。

解

$$\left(\frac{5.0}{23.0 + 35.5} \right) \times 0.100 = 0.00855 \text{ mol} = 8.55 \text{ mmol}$$

このことから、この溶液は 8.55 mmol の Na^+ を含んでいることがわかる。したがって、

$$\frac{8.55}{4.2} = 2.0$$

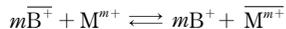
すなわち、2.0 g のイオン交換樹脂が必要である。

8.23 [推奨] (タイトル)

陽イオン交換樹脂 (B^+ 型) を m 価の陽イオン M^{n+} を含む水溶液に入れると、どのようなイオン交換が行われるか説明しなさい。

解

イオン交換樹脂相を上付きバーで表すと、



1 mol の M^{n+} がイオン交換されて樹脂内に保持されると m [mol] の B^+ が水溶液内に出てくる。

8.24 [推奨] (タイトル)

乾燥重量 0.50 g の強酸性型陽イオン交換樹脂 (H^+ 型) を水で膨潤させてカラムにつめた。これに塩化ナトリウム水溶液を十分流した後、この溶出液を 0.10 M 水酸化ナトリウム水溶液で滴定を行ったところ、中和するのに 22.01 mL を要した。この陽イオン交換樹脂の交換容量を乾燥質量 1 g 当たりの物質質量 (mol) で示しなさい。

解

このカラムに充填されたイオン交換樹脂の交換基の量は、

$$0.010 \times 22.01 \text{ mL} = 2.20 \text{ mmol}$$

したがって、交換容量は、

$$\frac{2.20}{0.50} = 4.40 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

8.25 ◀チャレンジ▶ (タイトル)

乾燥した H^+ 型陽イオン交換樹脂 0.508 g を三角フラスコにはかりとり、約 6% の塩化ナトリウム水溶液 10.0 mL を加えた後、フェノールフタレインを指示薬として、0.103 M 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 20.61 mL を要した。

(1) このイオン交換樹脂の交換容量を求めよ。

解

$$\frac{0.103 \text{ M} \times 20.61 \text{ mL}}{0.508 \text{ g}} = 4.18 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$$

(2) このイオン交換樹脂 1.02 g をビーカーにはかりとり、これに 0.010 M 塩化カリウム水溶液 100 mL を入れて十分かき混ぜた。濾過して樹脂を溶液から分離した後、濾液を上記の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行ったところ、終点までに 8.06 mL を要した。 K^+ の分配係数 K_D およびこのイオン交換樹脂の H^+ に対する K^+ の選択係数 (イオン交換平衡定数) $K_{H^+}^{K^+}$ を求めなさい。

解



$$K_{H^+}^{K^+} = \frac{\overline{C_B} C_A}{C_A \overline{C_B}} = \frac{[K^+][H^+]}{[H^+][K^+]}$$

$$[H^+] = 0.103 \times 8.06 = 0.830 \text{ mmol}$$

$$[K^+] = 0.0100 \times 100 - 0.830 = 0.170 \text{ mmol}$$

$$[\overline{H^+}] = 4.18 \times 1.02 - 0.830 = 3.43 \text{ mmol}$$

$$[\overline{K^+}] = 0.830 \text{ mmol}$$

$$K_{H^+}^{K^+} = \frac{0.830}{1.02} \times \frac{0.830}{1.02 \times \frac{0.170}{100}} = 1.18$$

$$K_D = \frac{[\overline{K^+}]}{[K^+]} = \frac{0.830/1.02}{0.170/100} = 4.79 \times 10^2$$

8.26 推奨 (タイトル)

乾燥した H^+ 型陽イオン交換樹脂 0.50 g を三角フラスコにはかりとり、電解質溶液 10.0 mL を加え、指示薬にフェノールフタレインを用いて 0.10 M 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 22.5 mL を要した。このイオン交換樹脂の交換容量はいくらか。さらに、この H^+ 型陽イオン交換樹脂をカラムに充填させ、5.0 g/L の塩化ナトリウム水溶液 100.0 mL を通じて、完全に Na^+ を除去するためには少なくとも何グラムのイオン交換樹脂が必要か。ただし、Na, Cl の原子量をそれぞれ、23.0, 35.5 とする。

解

(1) 交換容量

$$\frac{0.10 \text{ M} \times 22.5 \text{ mL}}{0.5 \text{ g}} = 4.5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$$

(2) イオン交換樹脂の量

$$\frac{5.0 \text{ g}}{(23.0 + 35.5) \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{100.0}{1000} = 0.0085 \text{ mol}$$
$$\frac{8.5 \text{ mmol}}{4.5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}} = 1.89 \text{ g}$$

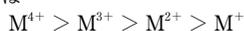
8.27 必須 (タイトル)

スルホ基を有する強酸性陽イオン交換体とカルボキシ基を有する弱酸性陽イオン交換体の性質の違いを説明しなさい。また、強酸性陽イオン交換体に対する陽イオンの吸着性の序列を、(1) 電荷の異なる陽イオン、(2) アルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) について説明しなさい。

解

- ・強酸性陽イオン交換体(スルホ基):酸性、塩基性を問わず、広い pH 範囲で陽イオン交換が可能である。
- ・弱酸性陽イオン交換体(カルボキシ基):酸性領域では官能基の酸解離定数が小さいために、水素イオンが解離せず陽イオン交換性を示さないが、中性から塩基性にかけて陽イオン交換性を示す。

(1) 静電引力を利用しているため、一般に電荷の大きいものほど交換体に強く捕捉される。したがって、その序列は



となる。

(2) 強く水和しているイオン(構造形成イオン)ほど交換体に捕捉されにくいので、イオン半径の小さいものほどイオンの表面電荷密度が大きく水和しやすいので捕捉されにくい。したがって、



の順になる。

8.28 必須 (タイトル)

乾燥した H^+ 型陽イオン交換樹脂 2.00 g をカラムに詰め、NaCl 水溶液を流して樹脂が完全に Na^+ 型に変わったことを確認してから、溶出液を 0.10 M NaOH で滴定したところ、14.00 mL で当量点に達した。この H^+ 型イオン交換樹脂のイオン交換容量を求めなさい。

解

滴定値より、樹脂から流出した水素イオンの量は $1.400 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。よって、イオン交換容量は

$$\frac{1.4 \text{ mmol}}{2.0 \text{ g}} = 0.700 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$$

8.29 ● 必須 ● (タイトル)

1.20 g の H^+ 型イオン交換樹脂を充填したカラムに、溶出液が中性になるまで $4.0 \times 10^{-3} M$ の塩化ナトリウム水溶液を流した。その後、全溶出液を $5.00 \times 10^{-2} M$ の水酸化ナトリウム水溶液で酸塩基滴定を行ったところ、32.00 mL 滴下したところで当量点に達した。この H^+ 型イオン交換樹脂の交換容量を求めなさい。

解

8.28 と同様に

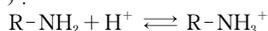
$$\frac{5.00 \times 10^{-2} \times \frac{32.00}{1000} \times 1000}{1.20} = 1.33 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$$

8.30 ● 必須 ● (タイトル)

アミノ基 $-NH_2$ をもつイオン交換体が酸性溶液中で陰イオン交換性を示す理由を、化学反応式を示して説明しなさい。

解

酸性溶液中では以下のように水素イオンがアミノ基に配位(付加)し、陽イオンとなるためイオン交換性を示す。



8.31 推奨 (タイトル)

乾燥した Na^+ 型陽イオン交換樹脂 5.00 g をカラムに詰め、塩酸を流して樹脂が完全に H^+ 型に変わったことを確認してから、溶出液を蒸発乾固して残った塩化ナトリウムの質量を測定したところ、1.60 g であった。この Na^+ 型イオン交換樹脂のイオン交換容量を求めなさい。

解

塩化ナトリウムの式量は 58.4 であるから、1.60 g は $2.74 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。
よって、イオン交換容量は $5.48 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$

8.32 推奨 (タイトル)

交換容量 $1.90 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 Na^+ に対する選択係数(イオン交換平衡定数) $K_{H^+}^{Na^+} = 1.50$ の H^+ 型陽イオン交換樹脂がある。この樹脂 2.0 g に $1.0 \times 10^{-3} M$ 塩化ナトリウム水溶液 250 mL を加えてかき混ぜると、 Na^+ の何%が交換されるか。

解

$$K_{H^+}^{Na^+} = \frac{[RNa][H^+]}{[RH][Na^+]} = 1.50$$

吸着される Na^+ の濃度を $x [M]$ とすると

$$[Na^+] = 1.000 \times 10^{-3} - x$$

$$[H^+] = x$$

$$[RNa] = x \times \frac{250}{2.00}$$

$$[RH] = \frac{(2 \times 1.90 - 250 \times x)}{2.00}$$

よって、

$$\frac{\left(x \times \frac{250}{2.00}\right) \times x}{\left(\frac{2 \times 1.90 - 250 \times x}{2}\right)(10^{-3} - x)} = 1.50$$

答 95.7%

8.33 推奨 (タイトル)

不活性な不純物を含む K_2SO_4 0.838 g を適量の純水に溶解し、H型強酸性イオン交換を詰めたカラムに通し、さらに純水を十分通した。得られた全溶出液を中和するのに 0.200 M 水酸化ナトリウム水溶液 45.0 mL を要した。この試料中の K_2SO_4 の重量百分率を求めなさい。ただし、K, S, O の原子量をそれぞれ 39.1, 32.1, 16.0 とする。

解

このイオン交換反応は、



で示される。中和に要した NaOH のグラム当量は、

$$0.200 \times 45.0 \times 10^{-3} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ eq}$$

K_2SO_4 の質量は、

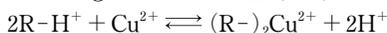
$$9.00 \times 10^{-3} \times \frac{174.2}{2} = 0.784 \text{ g}$$

よって、

$$\frac{0.784 \text{ g}}{0.838 \text{ g}} \times 100 = 93.6\%$$

8.34 推奨 (タイトル)

交換容量が $5.0 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ の H^+ 型の陽イオン交換樹脂 1.0 g を 0.010 M の Cu^{2+} を含む溶液 100 mL に添加してかき混ぜたところ、溶液中の Cu^{2+} 濃度が $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ で一定になった。このときのイオン交換平衡は以下のように表すことができる。なお R- は樹脂の陽イオン交換部位、K はイオン交換平衡定数である。 $[\text{H}^+]_{\text{R}}$ および $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{R}}$ は樹脂での水素イオンおよび銅イオンの樹脂 1 g 当たりの物質質量 (mol) で表すとき、以下の問いに答えよ。



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{R}}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]_{\text{R}}^2[\text{Cu}^{2+}]}$$

(1) 平衡後の $[\text{H}^+]$ を求めよ。

解

反応式から 1 mol の Cu^{2+} 吸着によって 2 mol の H^+ が溶液中に放出されるから、

$$[\text{H}^+] = 2 \times [\text{Cu}^{2+}] \text{ の変化} = 2 \times (0.001 - 0.002) = 0.016 \text{ M}$$

(2) 平衡後の $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{R}}$ を求めよ。

解

Cu^{2+} の吸着量 (mol) は、

$$(0.010 - 0.002) \times 0.10 = 8 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0.8 \text{ mmol}$$

よって、

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{R}} = 0.8 \text{ mmol/g}$$

(3) 平衡後のイオン交換平衡定数 K を求めよ。

解

Cu^{2+} 1 mol の吸着によって 2 mol の H^+ が放出されるので、

$$[\text{H}^+]_{\text{R}} = (5.0 \text{ mmol} - 2 \times 0.8 \text{ mmol}) / \text{g} = 3.4 \text{ mmol/g}$$

よって、

$$K = \frac{8 \times 10^{-4} \times (16 \times 10^{-3})^2}{(3.4 \times 10^{-3})^2 \times 2.0 \times 10^{-3}} = 8.9 \text{ g/L}$$